



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV KONSTRUOVÁNÍ**

INSTITUTE OF MACHINE AND INDUSTRIAL DESIGN

**STUDIUM CHOVÁNÍ DETONOVANÉHO  
NANODIAMANTU DISPERGOVANÉHO V  
MAZIVECH**

TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF DETONATION NANODIAMOND DISPERSED IN  
LUBRICANTS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. Martin Dočekal

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.

BRNO 2016



## Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav konstruování  
Student: **Bc. Martin Dočekal**  
Studijní program: Strojní inženýrství  
Studijní obor: Konstrukční inženýrství  
Vedoucí práce: **Ing. Petr Svoboda, Ph.D.**  
Akademický rok: 2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### **Studium chování detonovaného nanodiamantu dispergovaného v mazivech**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Cílem práce je studium vlivu detonovaného nanodiamantu na tření a tloušťku mazacího filmu v elastohydrodynamicky mazaném kontaktu užitím tribologického simulátoru.

#### **Cíle diplomové práce:**

Diplomová práce musí obsahovat: (odpovídá názvům jednotlivých kapitol v práci)

1. Úvod
2. Přehled současného stavu poznání
3. Analýza problému a cíl práce
4. Materiál a metody
5. Výsledky
6. Diskuze
7. Závěr
8. Seznam použitých zdrojů

Forma práce: průvodní zpráva, digitální data

Typ práce: experimentální

Účel práce: výzkum a vývoj

Výstup práce: publikace

Projekt: GAČR



Rozsah práce: cca 72 000 znaků (40 - 50 stran textu bez obrázků)

Zásady pro vypracování práce: [http://dokumenty.uk.fme.vutbr.cz/BP\\_DP/Zasady\\_VSKP\\_2016.pdf](http://dokumenty.uk.fme.vutbr.cz/BP_DP/Zasady_VSKP_2016.pdf)

Šablona práce: [http://dokumenty.uk.fme.vutbr.cz/UK\\_sablona\\_praci.zip](http://dokumenty.uk.fme.vutbr.cz/UK_sablona_praci.zip)

#### Seznam literatury:

Dolmatov, V. Yu. (2010): Detonation nanodiamonds in oils and lubricants. Journal of Superhard Materials. vol. 32, no. 1, pp. 14-20, DOI: 10.3103/S1063457610010028.

Shenderova, O., Vargas, A., Turner, S.; Ivanov, D. M. a IVANOV, M. G. (2014): Nanodiamond-Based Nanolubricants: Investigation of Friction Surfaces. Tribology Transactions. vol. 57 no. 6, pp. 1051-1057; DOI: 10.1080/10402004.2014.933933.

Ali, M., Kamal, A. a Hou, X. (2015) Improving the tribological behavior of internal combustion engines via the addition of nanoparticles to engine oils. Nanotechnology Reviews. vol. 4 no. 4, DOI: 10.1515/ntrev-2015-0031

Redkin, V. E. (2004): Lubricants with Ultradisperse Diamond-Graphite Powder. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. vol. 40, no. 3, pp. 164-170. DOI: 10.1023/B:CAFO.0000031898.30405.2a.


Shen, M., Luo, J. Wen, S. (2001): The Tribological Properties of Oils Added with Diamond Nano-Particles. Tribology Transactions. vol. 44, no. 3, pp. 494-498. DOI: 10.1080/10402000108982487.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16.

V Brně, dne 23. 11. 2015

  
prof. Ing. Martin Hartl, Ph.D.  
ředitel ústavu



  
doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan

## ABSTRAKT

---

V současnosti se hledají a testují nové typy pevných přísad, kterými by bylo možné vytvořit mazací prostředek s minimálním třením, tepelně odolný, s částicemi dobře dispergovanými v olejích, sedimentačně stabilní, podporující snížení emisí, zlepšující záběhové vlastnosti a s co nejmenší koncentrací pevných látek. Jedním z možných řešení se ukázaly právě detonované nanodiamanty (DND). Částice v nanometrech, s velmi dobrými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, velkou tvrdostí a odolností. Mezi hlavní výhody oproti ostatnímu typu pevných přísad patří např. účinnost při nízkých koncentracích, kompatibilita s různými typy olejů nebo ekologická bezpečnost (uhlíková přísada, na rozdíl od kovových). Cílem testování bylo zkoumání vlivu nanodiamantů na tření v elastohydrodynamicky mazaném kontaktu. Na tribologických zařízeních, 3D optickém profilometru a mikroskopu došlo k hodnocení a srovnání těchto pevných přísad se samotným olejem. Důležité bylo chování nanočástic v kontaktu a jejich následný vliv na tření. K optickému pozorování se využil EHD optický tribometr, což je zařízení k experimentálnímu studiu tenkých mazacích filmů, ke stanovení opotřebení dále profilometr a mikroskop. K určení závislosti součinitele tření na čase je pak k dispozici zařízení Mini Traction Machine.

Currently tribological laboratories are looking for a new type of solid ingredients, to create a lubricating composition with minimal friction, heat resistant, with particles well dispersed in oils, sedimentation stable, improving the running properties and to minimize the concentration of solids. Nanodiamonds (DND) could exhibit the possible solution. These particles (in nanometers size) have very good physical and chemical properties, high hardness and resistance. The main advantages are effectiveness at low concentrations, compatibility with various types of oils or environmental safety (carbon additive, unlike metal) in a comparison with other types of additives. However, it is necessary to study these ingredients. The aim of research was to examine the influence of diamond nanoparticles on friction in a lubricated contact (elastohydrodynamic mode). Using tribological equipment, 3D optical profilometer and a microscope, we compared and evaluated using oil with diamond nanoparticles as well as without them. The research focused on the behavior of nanoparticles in contact and the effect they have on friction. To assess these properties of nanodiamonds, EHD optical tribometer was used (this is a device designed for the study of thin lubricating films). 3D optical profilometer and a microscope to assess the wear. And to determine the relationship between the coefficient of friction (COF) and time, Mini Traction Machine was used.

## KLÍČOVÁ SLOVA

---

EHL, detonovaný nanodiamant, aditiva, tření, mazání

EHL, detonation nanodiamond, additives, friction, lubrication

---



---

## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

DOČEKAL, M. *Studium chování detonovaného nanodiamantu dispergovaného v mazivech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 112 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.

## ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Já, Bc. Martin Dočekal, prohlašuji, že diplomovou práci jsem vypracoval samostatně, s uvedením všech použitých pramenů a literatury, pod odborným vedením vedoucího práce doc. Ing. Petra Svobody, Ph.D.

V Brně dne 23. května 2016

.....

Podpis

---





---

## PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Petru Svobodovi, Ph.D. za výborné vedení a přínosné konzultace, dále panu Ing. Davidu Košťálovi, Ph.D. za úvod a vysvětlení principu měření s EHD simulátorem, 3D optickým profilometrem a se zařízením na tvorbu mikrovrtisků, panu Ing. Radovanu Galasovi za úvod a vysvětlení principu měření s Mini Traction Machine a také s 3D optickým profilometrem a mé rodině za podporu a trpělivost při studiu.

---



## OBSAH

<b>ÚVOD .....</b>	<b>12</b>
<b>1 SHRUTÍ SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ ODBORNÉ PROBLEMATIKY .....</b>	<b>13</b>
1.1 Historie a současnost .....	13
1.2 Optimální koncentrace, velikost částic a základní vlastnosti.....	14
1.3 Vliv tepelného ošetření a povrchové úpravy na vlastnosti DND.....	24
1.4 Vliv aditiv v oleji na sedimentační stabilitu při skladování.....	27
1.5 Reologické vlastnosti (viskozita, smykové napětí).....	30
1.6 Tribologické vlastnosti (opotřebení, různé materiály v kontaktu, různé typy olejů, tribologický model).....	31
<b>2 ANALÝZA, INTERPRETACE A ZHODNOCENÍ POZNATKŮ Z REŠERŠE .....</b>	<b>51</b>
<b>3 MATERIÁL A METODY .....</b>	<b>53</b>
3.1 Experimentální aparatura .....	53
3.1.1 EHD simulátor (ÚK) .....	53
3.1.2 EHD simulátor + snímač krouticího momentu (ÚK) .....	54
3.1.3 Mini Traction Machine (komerční zařízení) .....	54
3.2 Materiály.....	56
3.2.1 Kontaktní tělesa .....	56
3.2.2 Mazivo .....	60
3.2.3 DND částice.....	61
3.2.4 Sedimentační stabilita částic v oleji .....	63
3.3 Experimentální metody .....	65
3.3.1 Optické pozorování.....	65
3.3.2 Stanovení tloušťky mazacího filmu (EHD, MTM) .....	65
<b>4 VÝSLEDKY .....</b>	<b>72</b>
4.1 Krátkodobé testy (hladký povrch) .....	72
4.1.1 Změna prokluzu, rychlost 50 mm/s (5 minut) .....	72
4.1.2 Změna rychlosti, prokluz 50 % .....	76
4.1.3 Hladovění .....	79
4.1.4 Změna prokluzu, rychlost 10 mm/s .....	81
4.1.5 Změna zatížení, prokluz 50 % .....	82
4.2 Opotřebení disků.....	84
4.3 Krátkodobé testy (povrch s mikrovrtisky) .....	85
4.4 Dlouhodobé testy (hladký povrch) .....	87
<b>5 DISKUZE .....</b>	<b>90</b>
5.1 DND prášek, velikost částic, ultrazvukové míchání .....	90
5.2 Koncentrace DND v mazivu, zvolení rychlosti .....	91
5.3 Součinitel tření a analýza chování částic .....	92
<b>6 ZÁVĚR .....</b>	<b>99</b>
<b>7 BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>101</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A VELIČIN.....</b>	<b>103</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>	<b>105</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>111</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>112</b>

---

## ÚVOD

Jako pevné přísady v olejích za vysokých tlaků a vysokého zatížení se dnes využívají převážně prášky kovů (měď, cín, olovo, stříbro, bronz), grafitu a sloučenin molybdenu. Maximální koncentrace těchto aditiv (přídavné látky, které zlepšují vlastnosti maziv) bývá okolo 5 % a velikost částice se pohybuje v mikrometrech. Ukázalo se, že výhodou těchto přísad je prokazatelné snížení opotřebení a tření. Lze díky nim také zvýšit zatížení v kontaktu těles. Nedostatečné jsou ale jejich reologické, antikoroziní vlastnosti a sedimentační stabilita. Cílem tedy bylo najít nový typ pevných přísad a vytvořit tak mazací prostředek s minimálním třením, tepelně odolný, s částicemi dobře dispergovanými v olejích, sedimentačně stabilní, zlepšující záběhové vlastnosti a s co nejmenší koncentrací pevných látek. Jedním z možných řešení se ukázaly nanodiamanty.

Práce se zabývá experimentálním ověřením přínosu nanodiamantových olejových příměsí v oblasti tření. Vše bude zkoumáno a vyhodnocováno v režimu elastohydrodynamicky mazaného kontaktu. Stanoven bude za pomoci tribologických simulátorů součinitel tření a dále pak analyzováno chování částic nanodiamantů v kontaktu.

Detonované nanodiamanty budou použity ve formě prášku (bez chemických úprav) získaného od firmy: Poličské strojírny a.s. (Polička). Nanodiamantový prášek bude rozptýlen s různou koncentrací v různých olejích a testován při různém typu povrchu. Důležité bude stanovení ideální koncentrace, která z pohledu tření vykazuje nejlepší vlastnosti. Tato koncentrace se určí z experimentů a následně se porovná s hodnotami z rešerše.

Optimální by tedy měl být co nejmenší součinitel tření ve srovnání s čistým olejem, a tím tedy potvrzen příznivý vliv těchto olejových přísad.

# **1 SHRnutí SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ ODBORNÉ PROBLEMATIKY**

---

1.1

---

## **1.1 Historie a současnost**

Výrobou diamantů se lidé zabývali už v 50. letech 19. století a to konkrétně za statických tlaků. První uměle vytvořený diamant byl objeven v roce 1961 v USA, v zachovalém rychle komprimovaném grafitovém vzorku a jeho využitelnost byla nedostatečná. V letech 1960–1980 existovala v SSSR skupina, která byla v té době zaměřena na výrobu super tvrdých materiálů a s pomocí specialistů z výzkumného ústavu, kde se vyvíjely jaderné zbraně, a skupiny vědců dynamiky plynů, napomohla ke studii diamantové syntézy a později k následným průkopnickým pracím [8, 9, 10].

Detonační metoda vzniku diamantů, o rozměrech několika nanometrů, byla objevena v červenci 1963. V. V. Danilenko (Ukrajina) jako první provedl úspěšně syntézu s výbuchem směsi plynů v explozní komoře. Grafit byl umístěn přímo do válcové nálože, složené z TNT-hexogen směsi TG40. Byla využívána trhavina se zápornou kyslíkovou bilancí, která slouží jako zdroj energie a uhlíku. Později se ukázalo, že hlavní problém této metody, která se využívá dodnes, nespočívá v tvorbě nanodiamantů (DND), ale především v jejich skladování (zabránění oxidaci a grafitizaci) [8, 9, 10].

V letech 1963–1965 byly prováděny experimenty, které zkoumaly vliv podmínek výbuchu a složení na syntézu a vlastnosti DND. Vyšlo najevo, že chlazení (nejčastěji ve vodním prostředí), při změně potenciální energie na kinetickou, hraje při výrobě významnou roli. V tomto období byl vývoj v naprostém utajení a syntézy byly prováděny především v Rusku, na Ukrajině a v Bělorusku – SSSR se stal v tomto oboru nejvýznamnějším [8, 9, 10].

V letech 1986–1988 se vyrábění detonovaných nanodiamantů uskutečňovalo ve velkých komorách s cílem organizovat výrobu ve velkém měřítku a poměrně levně. V dalších letech se tvorba na nějakou dobu zastavila, protože po DND nebyla už taková poptávka a také priorita pro jednotlivé státy jako dřív [8, 9, 10].

V současné době se na produkci diamantových částic opět namířila pozornost a tyto částice nyní zažívají velký rozmach. Hlavně z toho důvodu, že ostatní obory a celkové technologie výrazně pokročily a nanočástice diamantu znovu získávají uplatnění v některých odvětvích (zdravotnictví, elektronika, textilní průmysl, strojírenství: rezné nástroje).

A jedním z oborů, kde se v současnosti zkoumá přínos DND částic, je právě také tribologie [8, 9, 10].

## 1.2 Optimální koncentrace, velikost částic a základní vlastnosti

V roce 2010 shrnul V. Yu. Dolmatov (Rusko) ve svém článku poznatky o vlastnostech nanodiamantů v mazivech používaných v Rusku a bývalém Sovětském svazu. Z výsledků vyplývá, že se stabilita DND částic v oleji zajistí nejlépe tím, že by základní částice neměly být větší než (30 až 60) nanometrů (nm). Uvedl také, že částice vytvářejí mezi třecími povrchy vrstvu a vytvářejí tak další menší třecí plochy, a tím pak dochází ke snížení tření, snížení opotřebení, úspoře maziva, zvýšení výkonu a zabránění zadření a vibracím. Částice dále zajišťují větší viskozitu mazacího filmu, a tím i větší mez pevnosti. Při velkém proudění maziva vytvářejí tzv. „ložiskový efekt“, který umožňuje zvýšení zatížení a zlepšení tribologických vlastností (konkrétně pro kontakt bronz-ocel lze zatížení zvýšit 4x) [1].

Optimální koncentrace maziva závisí na typu použití [1]:

- (0,01 až 1) %

Příprava maziva s DND částicemi je poměrně jednoduchá a její základní princip se dá shrnout takto [1]:

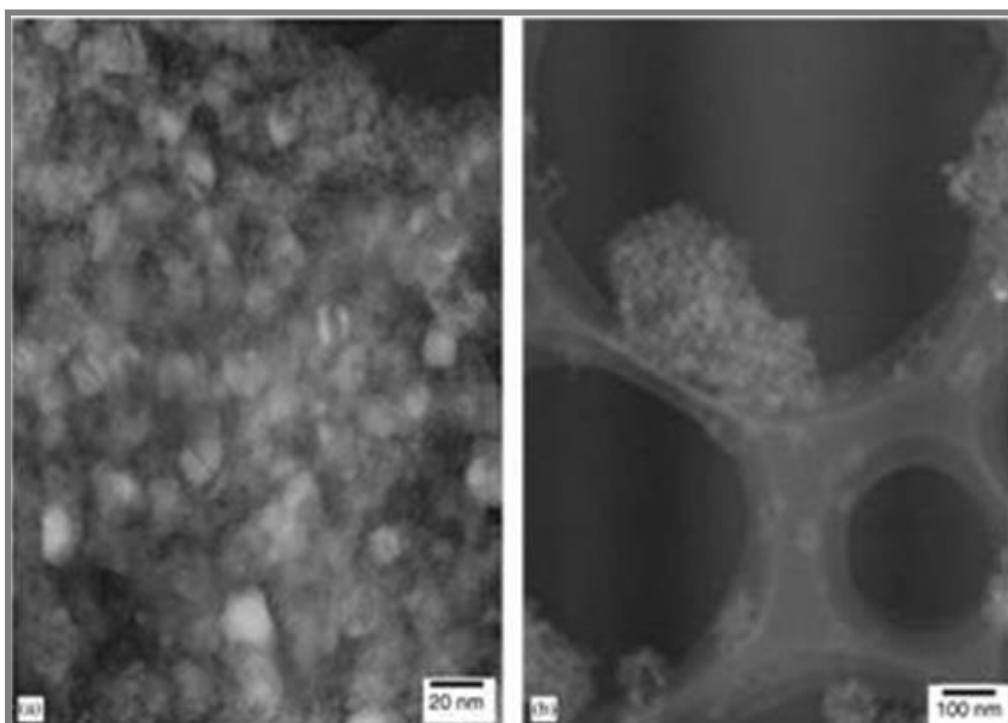
detonační syntéza (TNT, hexogen) – umístění do vody – sušení a odvodnění (vakuum) – vložení do základového oleje – míchání – další úpravy (tepelná úprava, povrchová úprava, aditiva)

Xiangyang Xu, Zhiming Yu, Yongwei Zhu a Baichun Wang (China) experimentálně určovali ve své práci o nanodiamantech v mazivech průměrnou velikost a hmotnostní podíl částic. K dispozici jim byl vzorek detonovaného DND, šedý prášek (čištěný produkt), kde byla využita kyselina sírová a kyselina chloristá. V případě médií, ve kterém se částice rozptýlily, se jednalo o demineralizovanou vodu a bílý olej, když kinematická viskozita bílého oleje je  $5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (při teplotě 313 K). Při určování velikosti částic pomocí SAXS (maloúhlový RTG rozptyl; informace na nanoúrovni) bylo stanoveno, že částice mají menší rozměr než 60 nm, průměrná hodnota byla 12 nm a 88,3 % částic bylo menších než 18 nm. Hmotnostní podíl velikostí jednotlivých částic je uveden v tab. 1-1. Nicméně HRTEM (elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením) ukázala, že zanedlouho dochází ke shlukování (seskupování) částic, kdy se velikost těchto shluků pohybovala od 10 nm do 1000 nm – obr. 1-1 [2].

Při zkoumání vlivu tepelné úpravy bylo rozptýlení nanodiamantů pozorováno nejdříve ve vodném prostředí. Vzorky DND zde byly zahřívány v atmosféře vzduchu při teplotě rostoucí rychlostí 10 K/min a to po dobu 30 minut (až do maximální teploty 900 K). Před vyhodnocením byly vzorky odebrány a ochlazeny při pokojové teplotě. Obr. 1-2 srovnává chování rozptýlených původních částic DND (bez tepelné úpravy) a částic DND vystavených ohřevu na 900 K ve vodě (pH: 7). Po tepelném zpracování se počet malých částic zvýšil, ale přesto se zde objevily některé částice o větších rozměrech. Rozptýlení v nevodném prostředí (bílý olej) je pak uvedeno na obr. 1-3 [2].

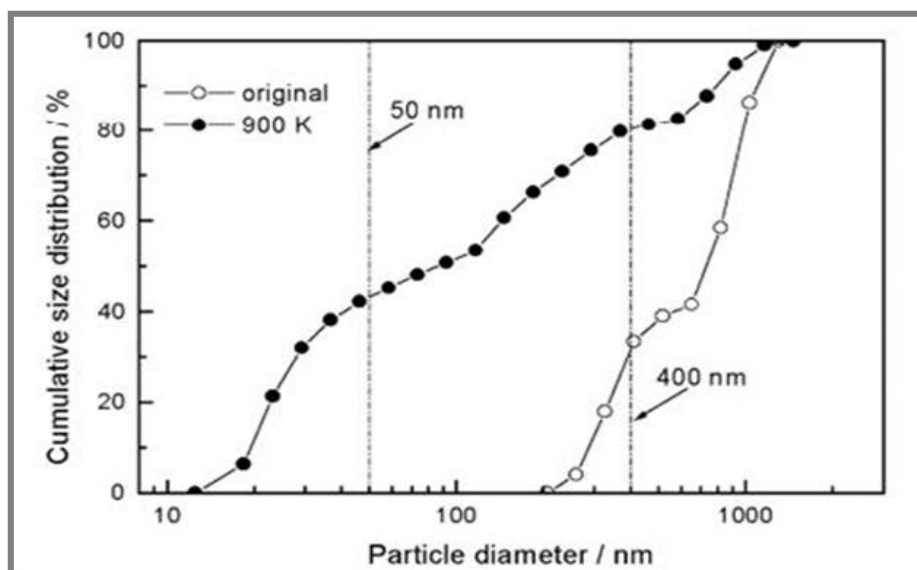
**Tab. 1-1** Hmotnostní podíl velikostí jednotlivých částic [2]

VELIKOST (nm)	HMOTNOSTNÍ PODÍL (%)
1 – 5	20,1
5 – 10	43,0
10 – 18	25,2
18 – 36	4,7
36 – 60	7,0

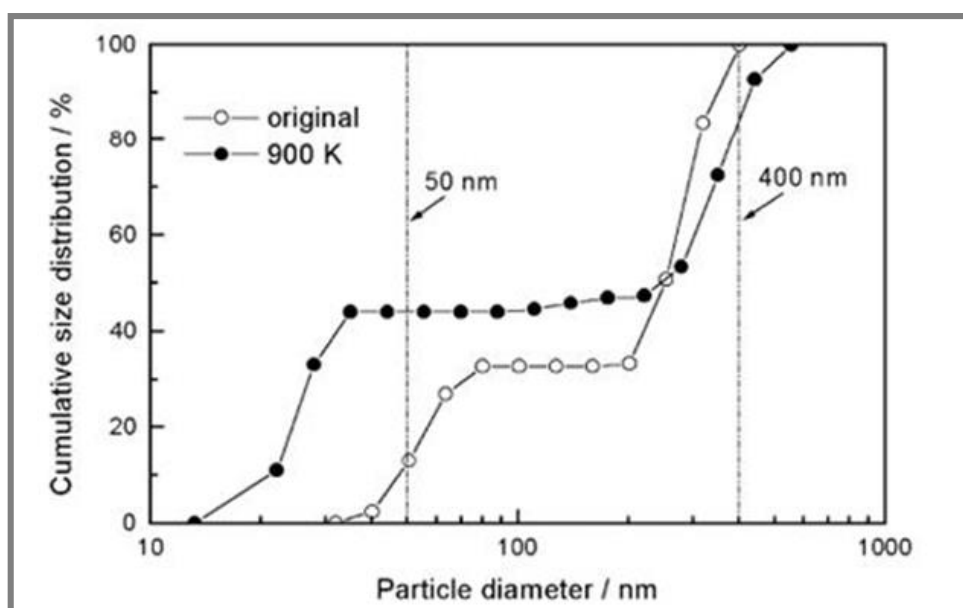
**Obr. 1-1** HRTEM [2]:

- a) Částice DND mají poměrně jednotné rozměry a tvar, průměrná velikost je asi 10 nm
- b) Shluk částic a nerovnoměrnost rozměrů částic DND





Obr. 1-2 Rozdělení velikosti částic originálních DND částic a tepelně ošetřených DND částic (voda, pH: 7) [2]



Obr. 1-3 Rozdělení velikosti originálních částic DND a tepelně ošetřených DND částic (bílý olej) [2]

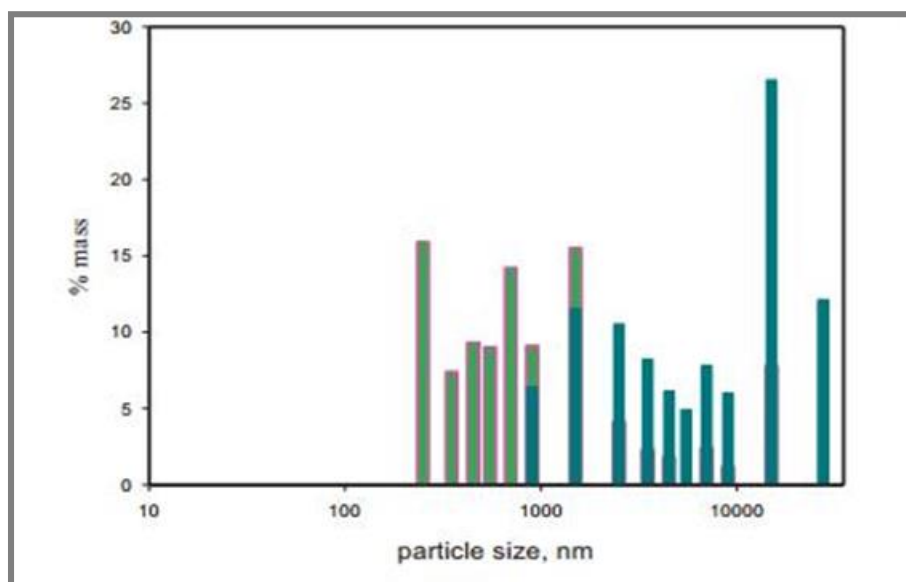
G. St. Cholakov, V. B. Toteva, St. D. Janev, St. G. Staykov a K. G. Stanulov (Bulharsko) využívali při experimentu dva vzorky DND částic rozptýlené následně v tekutém parafínu (nepolární médium) [3]:

- DNDS 40 (obsahuje 40 % nanodiamantových částic)
- Čistý DND prášek

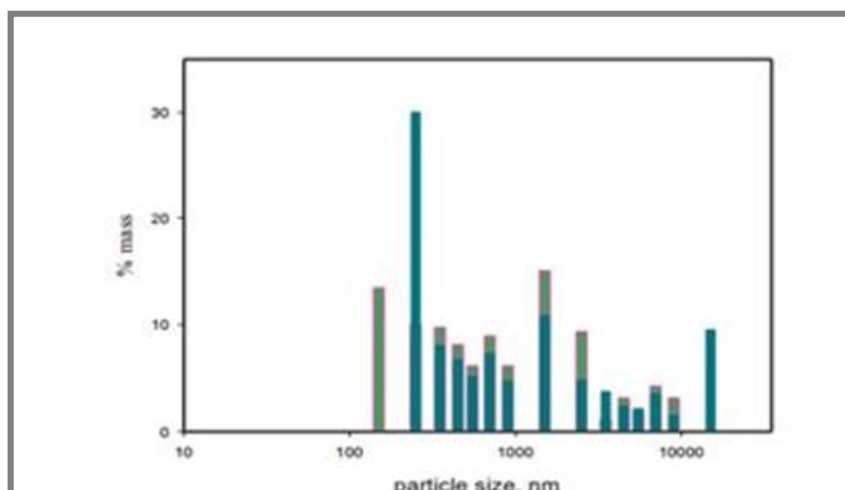
Velikost částic nanodiamantů, která byla stanovena pomocí UV-VIS, je označena na obr. 1-4. UV-VIS je ultrafialovo-viditelná spektroskopie, určená pro stanovení koncentrace látek v roztoku a využívá měření útlumu intenzity světla [3].

Ukázalo se, že vzorek DNDS 40 má podstatně častější zastoupení větších částic než čisté DND. Některé shluky přesahují i 10 mikrometrů ( $\mu\text{m}$ ). Hodnota kinematické viskozity u tekutého parafinu při 40 °C je  $32,82 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a hustota při 20 °C je  $842,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  [3].

Následně byly vzorky vystaveny mechanicko-chemickému působení, tzn. po výbuchu upraveny pomocí zahřáté směsi kyseliny sírové a dichromanu draselného, podrobeny působení slabé oxidace za zvýšené teploty a kyseliny dusičné a nakonec promyté neionizovanou vodou. Suspenze pak byla promíchána ultrazvukem a obr. 1-5 představuje účinek celého tohoto působení. Ve srovnání s obr. 1-4 je vidět, že některé větší shluky částic byly odstraněny [3].



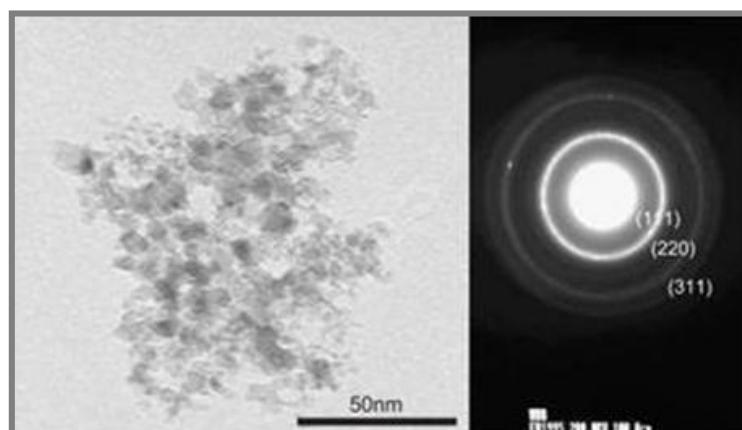
**Obr. 1-4** Hmotnostní zastoupení velikosti částic u vzorků DND (zelené) a DNDS 40 (modré) [3]



Obr. 1-5 Zastoupení velikosti částic DND (zelené) a DNDS 40 (modré) po ultrazvukovém a chemickém působení [3]

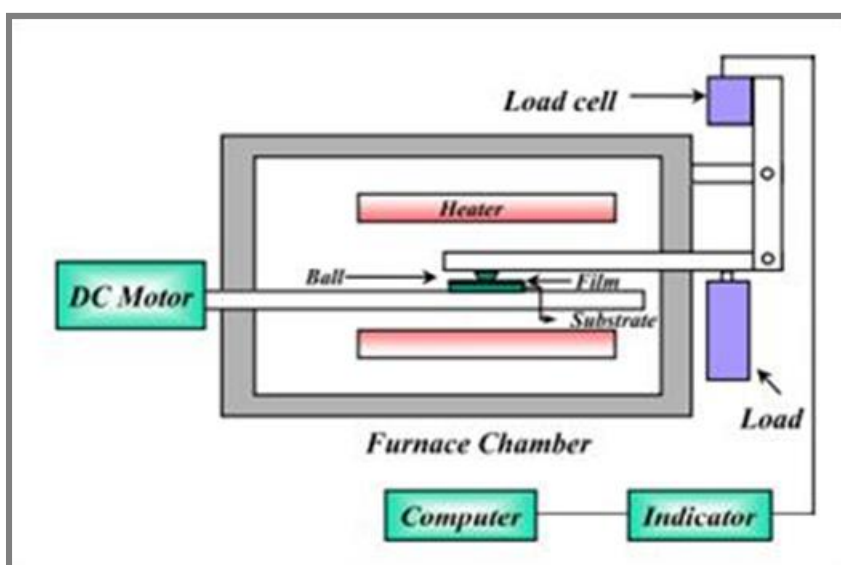
C. C. Chou a S. H. Lee (China – Taiwan) stanovili experimenty pomocí zařízení BI-MAS (systém určený pro měření vzorků s různou koncentrací; rozsah měření je 2  $\mu\text{m}$  až 3  $\mu\text{m}$ ). Systém BI-MAS využívá fotonové korelační spektroskopie a velikost částic je měřena pomocí laseru. DND byly v mazivu skladovány 6 měsíců podle normy ISO-68 a vzorky byly později zpracovány ultrazvukovým mícháním, kdy mazivo bylo v tomto případě komerční olej (Mobil 1409). Rozptýleno bylo konkrétně 0,05 % částic v oleji. Částice se nejprve shlukovaly a jejich průměrný rozměr byl více než 0,45  $\mu\text{m}$ . Při využití speciálního míchání (ultrazvuk) byl průměr sice snížen na 350 nm, ale stále se jedná v tomto případě o poměrně výraznou změnu v porovnání s původními částicemi (20 nm) [4, 5].

Jung-Yeob Lee a Dae-Soon Lim (Jižní Korea) využívali k určení velikosti částic TEM (transmisní elektronový mikroskop) – obr. 1-6. Z jejich experimentu vyplývá, že průměrná velikost detonovaných nanodiamantů byla (5 až 10) nm. Po nějaké době však docházelo u částic opět ke shlukování [6].

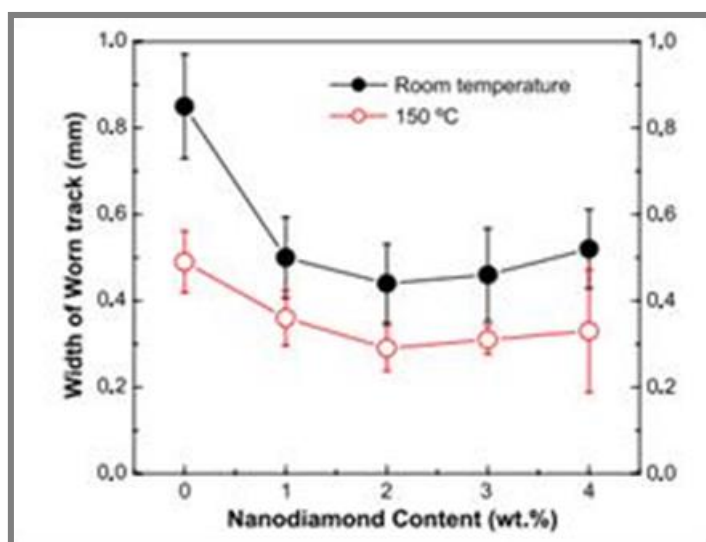


Obr. 1-6 Hmotnostní snímek z TEM při měření velikosti DND částic [6]

Pomocí tribologického testeru opotřebení („ball-on-plate“) – obr. 1-7 – stanovili maximální koncentraci DND částic v mazivu na 2 %. Šířka kontaktní plochy opotřebení (otěrová rýha), hodnocená elektronovým mikroskopem, se totiž snižovala s rostoucím obsahem DND a zase mírně rostla od 2 % DND – obr. 1-8. Zhoršení vlastností u koncentrace větší než 2 % je z důvodu velké tvrdosti shlukujících se částic. Byl určen příznivý vliv tepelné úpravy, když rýhy, způsobené opotřebením, byly užší při 150 °C než u pokojové teploty. Maximální koncentrace ukázala výrazný rozdíl ve srovnání s použitím např. nanočástic ZnO (oxid zinečnatý), kde jsou nejlepší vlastnosti zajištěny při 15 % ZnO v mazivu [6].



Obr. 1-7 Schéma tribologického testeru [6]



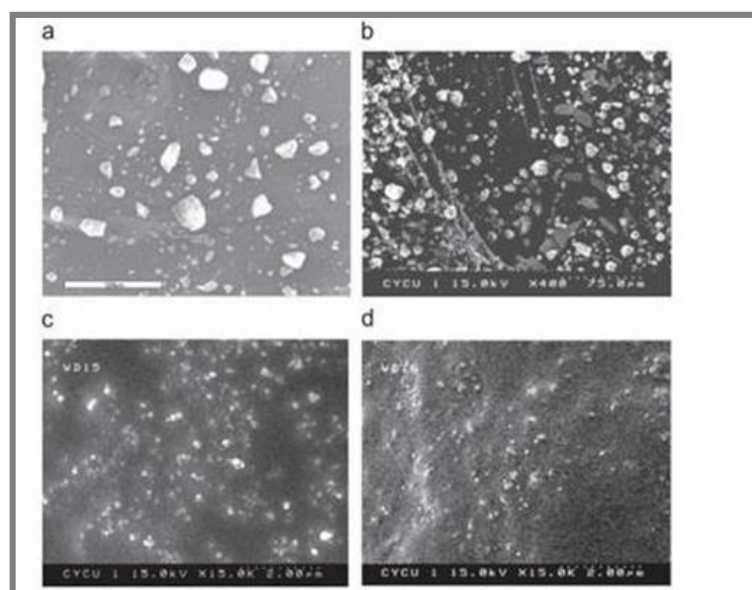
Obr. 1-8 Šířky kontaktního opotřebení (otěrová rýha) v závislosti na koncentraci DND [6]

D. X. Peng, Y. Kang, R. M. Hwang, S. S. Shyr a Y. P. Chang (China – Taiwan) se ve svém článku zabývali optimální koncentrací DND částic a částic oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ) v mazivech a následném jejich srovnání. Oba typy nanočástic byly nejdříve dispergovány 30 minut pod 44 kHz ultrazvukem. Poté následovalo skladování po dobu 3 dnů, při kterém se vytvořily některé větší sedimenty (usazenina, složená z částic pevných látek, které se usadily na dně nádoby). Z tohoto důvodu se přidaly k nanočásticím olejové kyseliny, které byly opět rozptýleny ultrazvukem, aby příznivěji upravily jejich vlastnosti. Před samotným testováním došlo ještě k dalším úpravám, např. zahřátí na určitou teplotu (70 °C) a další ultrazvukové míchání. Rozptýlení proběhlo v tekutém parafínu, jehož vlastnosti jsou na obr. 1-9 [7].

Typical properties of liquid paraffin.	
Item	Standard value
Gravity, API, 15.6 °C	30.0
Viscosity, Kin., cSt at 40 °C	42.80
At 100 °C	6.38
Viscosity index	96
Flash point, COC, °C	221
Pour point, °C	-12
Color, D1500	1.0.5
TAN, mg KOH/g	0.02
Product no.	LB21046

Obr. 1-9 Vlastnosti tekutého parafínu [7]

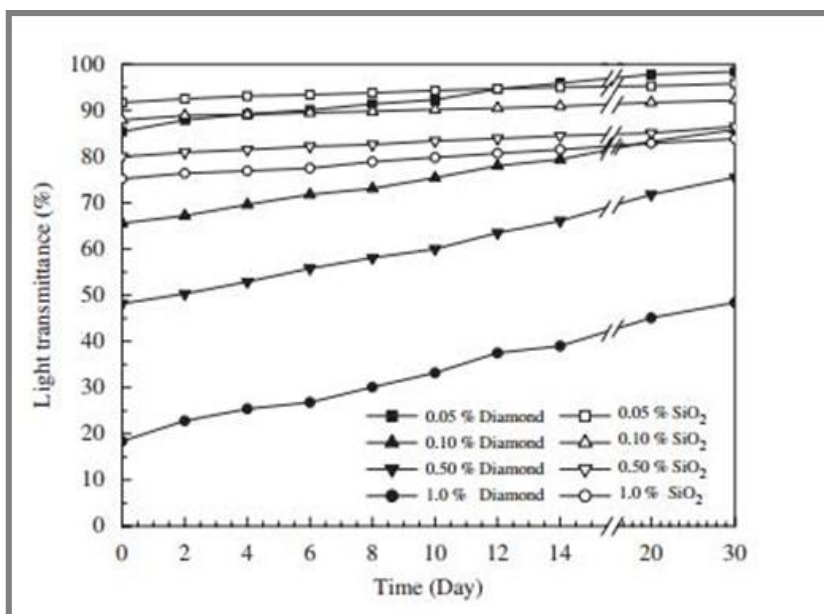
Pro zkoumání rozptýlení nanočástic nanodiamantu (obr. 1-10a a 1-10c) a  $\text{SiO}_2$  (obr. 1-10b a 1-10d) byl k dispozici SEM (rastrovací elektronový mikroskop), který potvrdil, že nanočástice byly úspěšně syntetizovány – upraveny jejich vlastnosti [7].



Obr. 1-10 Analýzy SEM [7]

Nemodifikované částice (nejsou synteticky upravené; bez působení olejové kyseliny a ultrazvuku) jsou na obr. 1-10a a 1-10b, který ukazuje výrazné shluky částic a jejich nerovnoměrné rozložení. Nicméně kyselina olejová způsobila u DND a  $\text{SiO}_2$  částic rovnoměrnější rozložení s průměrným rozměrem 110 nm (DND) a 92 nm ( $\text{SiO}_2$ ) – obr. 1-10c a 1-10d. Organické činidlo tedy modifikuje povrch nanočástic, sníží se povrchová energie a vrstva účinně zabraňuje shlukování nanočástic [7].

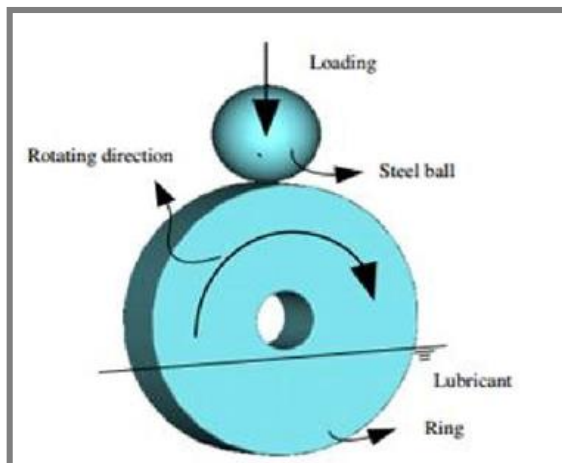
Pomocí AES (atomová emisní spektrometrie; metoda, která využívá intenzitu světla) se určilo, že přidáním modifikovaných nanočástic do tekutého parafínu se propustnost světla mírně zvyšuje s časem, a to dokazuje zvýšení stability těchto částic – obr. 1-11. Bílé  $\text{SiO}_2$  částice v parafínu se stanou průsvitné a propustnost světla u  $\text{SiO}_2$  je tak vyšší než u černých DND částic.  $\text{SiO}_2$  částice se hůře usazují díky své měrné hmotnosti a malému průměru. A také mají lepší disperzní vlastnosti a stabilitu než DND částice v tekutém parafínu – tzn., že snadněji dochází k jejich rozptýlení. Potvrdilo se, že modifikace povrchu nanočástic kyselinou olejovou je tedy účinným prostředkem ke zlepšení disperzního chování a stability nanočástic v tekutém parafínu. DND částice mají sice horší sedimentační stabilitu, ale jsou, jak bylo již výše uvedeno, kompatibilní s různými typy olejů, ekologicky bezpečnější a mají lepší fyzikální a chemické vlastnosti než částice  $\text{SiO}_2$  [7].



Obr. 1-11 Propustnost světla v závislosti na čase (nanočástice modifikované kyselinou olejovou v kapalném parafínu) [7]

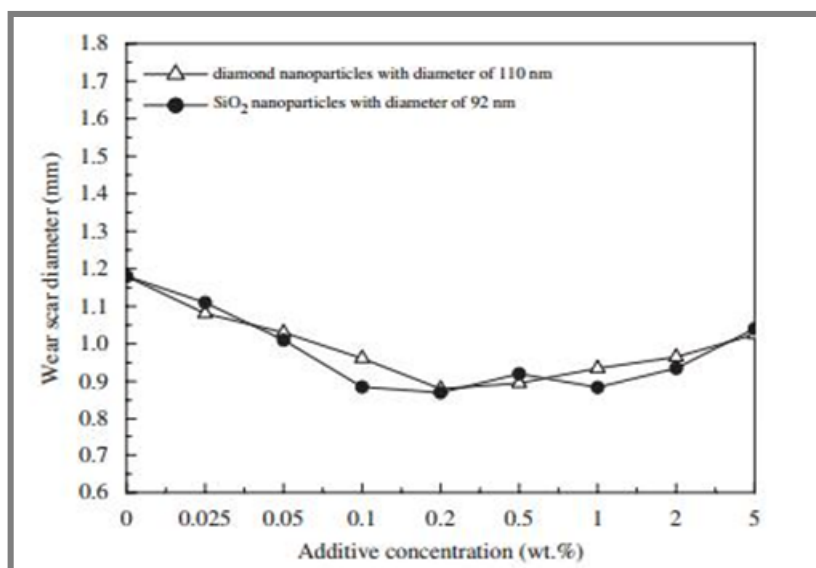
Experimentální hodnocení tribologických vlastností nanočástic v tekutém parafínu bylo provedeno na tribologickém testeru (obr. 1-12). Kulička i prstenec, který se otáčí konstantně 500 otáček/min při pokojové teplotě, byly vyrobeny z ložiskové ocele. Průměr opotřebení je pak stanoven digitálním mikroskopem, když zatížení bylo 50, 100, 150, 200, 250 a 300 N, což zde odpovídá přibližně kontaktnímu tlaku (1,56 až 2,84) GPa [7].

Drsnost povrchu u ocelového prstence byla (0,12 až 0,96)  $\mu\text{m}$  a bylo provedeno pět testů. Součinitel tření byl zaznamenán pomocí tenzometrů a výsledky pozorovány elektronovým mikroskopem – obr. 1-14 [7].



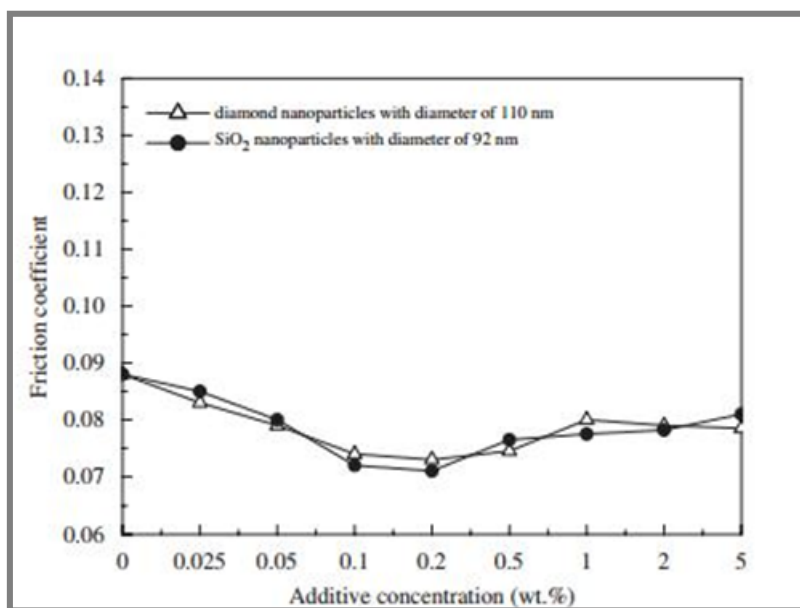
Obr. 1-12 Schematické znázornění zařízení kulička-prstenec (tribologický tester) [7]

Průměrné opotřebení (otěrová rýha) byla stanovena na 1,18 mm, když hodnota se měnila s podílem nanočástic v mazivu od 0,025 % do 5 % (obr. 1-13). Průběh ukazuje, že tekutý parafín, který obsahoval nanočástice s průměrnými rozměry 110 nm (DND) nebo 92 nm ( $\text{SiO}_2$ ) může snížit opotřebení více než samotné mazivo bez těchto přísad. Optimální koncentrace DND částic, která minimalizuje opotřebení a snižuje tření, je (0,2 až 0,5) % a u  $\text{SiO}_2$  je to (0,1 až 1) % [7].



Obr. 1-13 Srovnání opotřebení v závislosti na koncentraci přísad (podmínky: kulička-prstenec, 500 otáček/min, drsnost  $R_a$  0,205, 2,25 GPa, 60 min) [7]





Obr. 1-14 Srovnání součinitele tření v závislosti na koncentraci přísad (podmínky: kulička-prstenec, 500 otáček/min, drsnost Ra 0,205, 2,25 GPa, 60 min) [7]

O. Shenderova, A. Vargas, S. Turner, D. M. Ivanov a M. G. Ivanov (Rusko, Belgie, USA) stanovili velikost základních částic na přibližně (3 až 5) nm, přičemž velikost shlukujících částic byla (200 až 300) nm. V této práci byly původní částice nanodiamantů zbaveny shluků a jejich průměrná velikost v deionizované vodě činila 10 nm. Měření proběhlo pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) na zařízení Malvern Zetasizer. Následně bylo vytvořeno stabilní průhledné koloidní rozptýlení DND částic v PAO oleji (PAO 6). Průměrná velikost částic, měřená opět DLS, měla hodnotu 20 nm. Rozptýlení v olejích bylo prováděno za pomoci ultrazvuku a patentovaného dispergačního činidla. Příklady koloidních suspenzí DND v PAO byly již dříve doporučeny pro jejich výborné rozptýlení v tomto mazivu. Přísady DND jsou používány samostatně nebo v kombinaci s jinými přísadami, jako jsou syntetické PTFE částice (Zonyl MP 1100) s průměrnou velikostí (2 až 3)  $\mu\text{m}$  nebo organické přísady molybdenu (MoDDP). Pro tribologické testy se pak DND smíchalo v PAO nebo v komerčních olejích (Exp Val. U. S. motorový olej a Mobil Super 5000 5W30 API SN) v daném poměru: DND (0,03 % a 0,05 %), PTFE (0,3 %) a MoDDP (0,5 %) [11].

N. Nunn, Z. Mahbooba, M. G. Ivanov, D. M. Ivanov, D. W. Brenner a O. Shenderova (USA, Rusko) pokračovali ve své práci (viz předchozí) a zkoumali vliv uhlíkových přísad na tribologické vlastnosti v oleji PAO (polyalfaolefin). Srovnávací analýza součinitele tření (COF) a opotřebení byla tedy prováděna v PAO oleji (olej bez doplňkových látek, které jsou přítomny v komerčně dostupných motorových olejích) konkrétně u nanodiamantových částic, u upravených uhlíkových nanočástic na bázi diamantu (OLC), částic jedno a vícevrstvých uhlíkových nanotubic (SWCNT/MWCNT) a u uhlíkových destiček (nGPS) [21].



Pro testování byly tedy zvoleny konkrétně částice detonačního nanodiamantu o průměrné velikosti asi 5 nm. Vznikaly ovšem shluky jednotlivých částic a to o rozměru (200 až 300) nm. Vše bylo smícháno pomocí ultrazvuku za přítomnosti patentovaného disperzního činidla v neionizované vodě. Částice DND byly použity samostatně nebo v kombinaci s MoDDP. Koncentrace DND zvolena od (0,01 až 0,015) % [21].

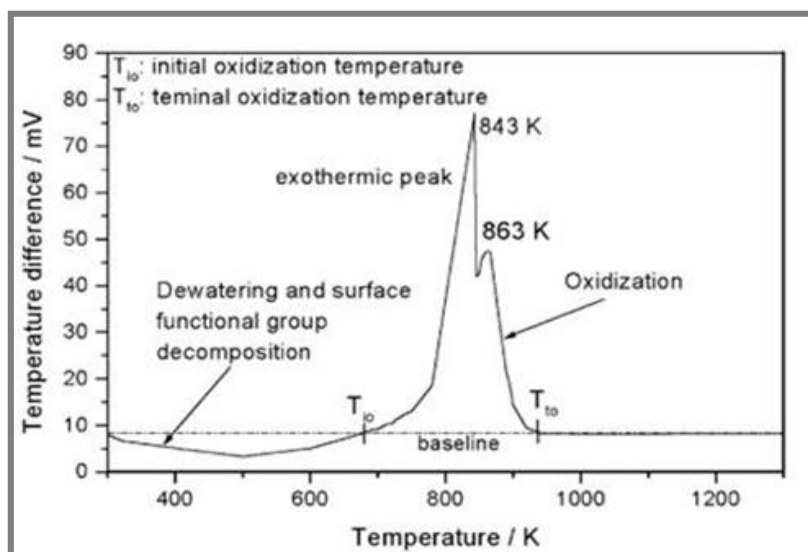
Pro výrobu OLC (uhlíkové částice na bázi DND) je zapotřebí zahřívání ve vakuu při teplotě 1650 °C po dobu 3 hodin. Takto upravené přísady, ve kterých opět vznikají shluky (až 200 nm), se opět rozmíchají v ultrazvuku. Byly použity dva různé typy: OCL-L (se shluky okolo 200 nm) a OCL-S (se shluky okolo 40 nm). Více stěnné (MWCNT) a jedностěnné (SWCNT) uhlíkové nanotrubicе mají průměr základních částic (8 až 15) nm a délku (10 až 50) nm (MWCNT); průměr (1 až 2) nm a délku (5 až 30) nm (SWCNT). Uhlíkové destičky (nGPS) měly rozměry (10 až 20) nm a 14 μm. Obsah uhlíku 97 % a kyslíku 1,5 %. Všechny tyto částice byly připraveny v koncentraci 0,5 % v PAO oleji s použitím disperzního činidla a smíchány v poměru 1:60 s čistým PAO nebo s PAO a částicemi MoDDP pro tribologické testy. Určité množství oleje bylo vyčleněno pro stanovení koloidní stability. Ukázalo se, že pouze nGPS a SWCNT nejsou stabilní v oleji PAO a NGP v oleji Mobil 5W30, a proto se u nich nevyužila pro testování spodní část (= obsahující sediment) [21].

---

### 1.3 Vliv tepelného ošetření a povrchové úpravy na vlastnosti DND

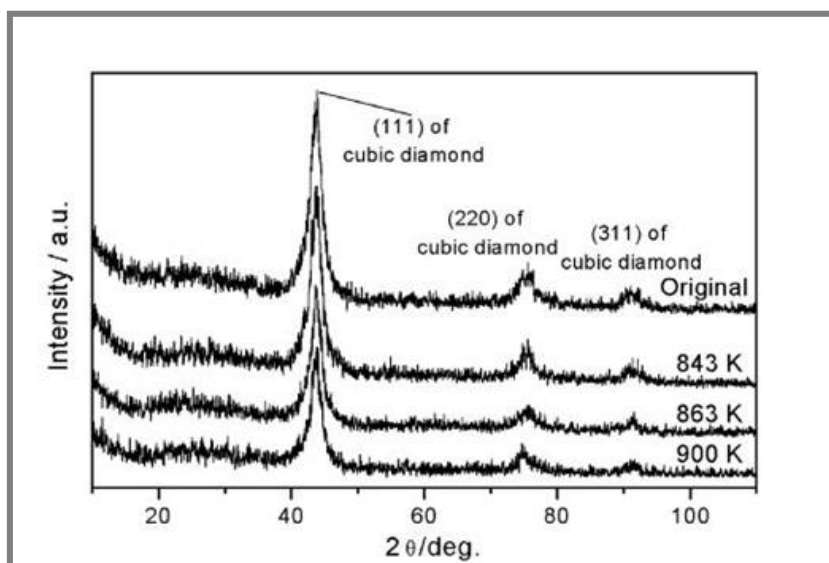
Účinky tepelného zpracování na vlastnosti nanodiamantů a modifikace jejich povrchu nejsou dosud zcela jasné. Z toho důvodu, že se nanodiamanty mohou snadno shlukovat po přidání do různých typů médií a je třeba podporovat jejich rozptýlení. Pro tyto účely se používá např. tepelné zpracování, ultrazvukové míchání nebo povrchová úprava [2].

Xiangyang Xu, Zhiming Yu, Yongwei Zhu a Baichun Wang (China) využívali při tepelné analýze DTA (diferenční termická analýza; studování procesů probíhajících v tepelně namáhaných materiálech) – obr. 1-15. Vzorek DND (šedý prášek, chemicky upravený) se jeví na začátku procesu ohřevu jako endotermní (doprovázený spotřebou tepelné energie) a to, když je teplota poměrně nízká. Hlavním důvodem může být odvodnění a rozklad některých povrchových složek a funkčních skupin. Když teplota dosáhne hodnoty asi 670 K, tak dochází k exotermnímu jevu (doprovázený vydáváním tepla), který trvá přibližně do teploty 930 K. V této oblasti se vyskytují dva významné exotermické vrcholy, které jsou pozorovány na teplotách 843 K a 863 K, což může být způsobeno povrchovou grafitizací a oxidací DND [2].



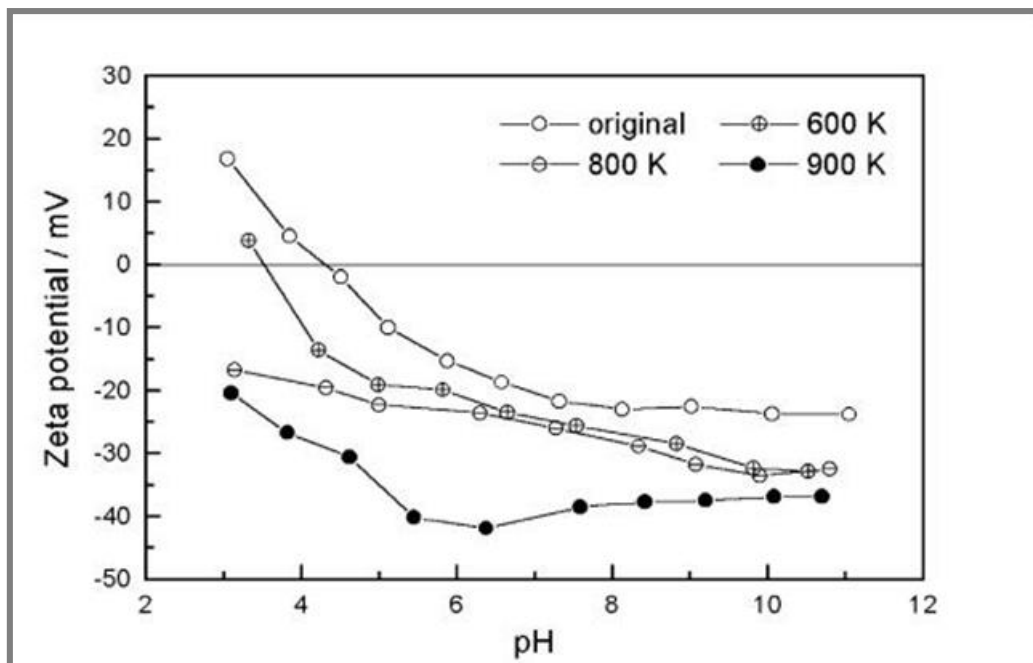
Obr. 1-15 DTA (diferenční termická analýza [2])

Obr. 1-16 ukazuje XRD analýzu (nedestruktivní rentgenová technika pro analýzu široké škály materiálů), při které se DND vzorky ohřívaly v atmosféře vzduchu po dobu 30 minut na 843 K, 863 K a 900 K. Výsledky určují, že se intenzity prvních 3 vrcholů kubického diamantu postupně snižovaly s rostoucí teplotou (111, 220, 311). Snížení 3 vrcholů může být způsobeno nárůstem ostatních složek ve vzorcích v důsledku stoupající teploty. Jedná se o oslabení a postupné mizení vazby  $-CH_2-$ , posílení vazby  $-C=O$  a mizení vazeb  $C-O-C$  a  $C-N-C$  s rostoucí teplotou. Zhrubnutí velikosti částic může být právě způsobeno tvorbou  $C-O-C$  a  $C-N-C$  vazeb, vzniklých v určitém teplotním rozsahu (mezi sousedními částicemi). Po tepelném zpracování ve vnějším ovzduší se dá v důsledku oxidace pozorovat výskyt většího počtu grafitových uskupení na povrchu DND. Tyto uskupení mají velký vliv na vlastnosti DND [2].



Obr. 1-16 XRD (rentgenová difrakce) [2]

Změna složení povrchových funkčních skupin (chemické složení) ve vodním prostředí (se změnou pH) je také prokázána, když sledujeme změny zeta potenciálu, měřené na zařízení ZetaPALS – obr. 1-17. Povrch DND se stává s rostoucí teplotou více záporně nabitý. V důsledku zvýšení elektrostatického odpuzování mezi částicemi s vyšší teplotou, se suspenze, po použití ultrazvukového míchání, stává stabilnější a je vytvořen větší podíl malých částic v suspenzi [2].



Obr. 1-17 Vliv teploty na elektrické vlastnosti povrchu DND [2]

XRD a DTA analýzy ukazují změny chemického složení na povrchu DND s rostoucí teplotou. Tyto změny příznivě ovlivňují shlukování jednotlivých nanočástic, kdy s rostoucí teplotou dochází k částečnému eliminování větších shluků v mazivu. Jak je vidět i z měření na zařízení ZetaPALS, tak s rostoucí teplotou se stává povrch DND také více záporně nabitý a částice se od sebe odpuzují, než aby se přitahovaly (bez teplotního působení). Dochází tak celkově k menšímu shlukování, kterému však ani teplotním působením nejde úplně zabránit, ale pouze ho částečně ovlivnit.

## 1.4 Vliv aditiv v oleji na sedimentační stabilitu při skladování

1.4

---

Jak už bylo uvedeno, výbuchem směsi plynů (TNT a hexogen) obsahujících uhlík se vyrábí nanodiamantové krystaly o rozměrech nanometrů. Stává se tak za vzniku dalších nečistot, které je nutné odstranit. Mezi nejrozšířenější metody čištění patří odstranění oxidačními činidly ve vodním prostředí. V každém případě mohou být nečistoty pouze částečně odstraněny. V závislosti na jejich velikosti můžou detonované nanodiamanty vykazovat unikátní fyzikální (tvrdost, odolnost) a chemické (vznik aktivních funkčních skupin na povrchu) vlastnosti. Přítomnost aktivních funkčních skupin na povrchu nanodiamantů během výroby a následného čištění vede k jejich modifikaci při skladování. Shlukují se původní částice o rozměrech (4 až 5) nm a stanou se chemicky vázané. Zachování velikosti částic a stabilita při skladování se ukazuje jako vážný problém a těmito vlastnosti je částečně zastíněn přínos nanodiamantů. Ke zlepšení je nutné správné zvolení přídatných látek do maziva (aditiva), které reagují na povrchu DND částic a mohou tak zlepšit sedimentační stabilitu při skladování. Tyto látky obvykle transformují povrchové vrstvy do určitého typu (např. -OH, -COOH), což usnadňuje další chemické reakce [3].

G. St. Cholakov, V. B. Toteva, St. D. Janev, St. G. Staykov a K. G. Stanulov (Bulharsko) hodnotili vliv mazačích aditiv na sedimentační stabilitu DND v nepolárních médiích (tekutý parafín).

Využívali ve svém experimentu 2 druhy DND vzorků [3]:

- DNDS 40 (obsahuje 40 % nanodiamantových částic)
- Čistý DND prášek

Použity různé balíčky aditiv pro 2 typy olejů (různé přídatné prvky) [3]:

- SAE 90 API GL 5 (převodový olej)
- SAE 15W/40 API SJ/CF (motorový olej; používaný u zážehových a vznětových motorů v mnoha zemích)

Při analyzování sedimentační stability byly použité různé typy přídatných látek používané pro převodové a motorové oleje (viz výše) doporučené od výrobce. Všechny jsou popsány na obr. 1-18 [3].

Sedimentační stabilita byla studována, podobně jako odhad koncentrace a stanovení rozměrů částic, pomocí UV-VIS. Zkumavky byly uchovány při pokojové teplotě v laboratoři a vzorky pro sedimentaci byly odebrány po 0, 20, 75 a 90 dnech skladování [3].

Description of the lubricant additives and packages tested as stabilizers.	
Stabilizers	Description by the supplier <sup>a</sup>
Gear oil package 1	Additive package for automotive gear oils, containing S, P, N
Gear oil package 2	Additive package for automotive gear oils, containing S, P, N
Motor oil DD package 1	Overbased Ca detergent + N-containing dispersant
Motor oil DD package 2	Detergent and dispersant (DD) additive package
Finished motor oil package 1	Motor oil additive package, containing S, P, N, B, Zn, Mg
Finished motor oil package 2	Motor oil additive package, containing S, P, N, Zn, Ca, Mg
Motor oil additive 1	Thermostable polyalkenyl succinimide dispersant
Motor oil additive 2	Overbased Ca alkylaryl sulphonate
Motor oil additive 3	Neutral Ca alkylaryl sulphonate

<sup>a)</sup> The single capital letters are the symbols of the respective chemical elements.

Obr. 1-18 Použité typy olejů s popisem [3]

Nejdříve byla posouzena stabilita DNDS 40 v tekutém parafínu s různými aditivními balíčky – obr. 1-19. Bylo prokázáno, že přísady pro motorové oleje mají určitý stabilizační účinek (např. aditivní balíček 1 pro motorové oleje) a naopak zkoumané přídavné látky pro převodové oleje nemohly zajistit požadované vlastnosti. U aditiv motorového oleje 1 a 3 se ukazují počáteční nižší hodnoty, které se však postupem času výrazně zlepšují [3].

Stability of paraffin suspensions of 3 % NDS 40 <sup>a</sup> .					
No	Stabilizers <sup>b</sup>	Stability, % of initial			
		15 min	20 days	75 days	Recovery, 75 days
1	Auto gear oil package 1	47.54	0.0	-	-
2	Auto gear oil Package 2	44.53	3.1	-	-
3	Engine oil DD <sup>b</sup> package 1	99.02	54.0	11.9	37.2
4	Engine oil DD Package 2	95.49	42.8	20.5	61.8
5	Finished engine oil package 1	76.26	54.6	7.2	81.7
6	Finished engine oil package 2	90.59	56.7	12.9	74.0
7	Engine oil additive 1	89.92	17.6	9.1	65.1
8	Engine oil additive 2	85.62	37.0	11.1	34.1
9	Engine oil additive 3	97.22	61.5	19.2	84.0
10	0.50 Add. 1 + 0.50 Add. 3	93.94	36.9	24.3	54.4

<sup>a)</sup> From dry powder, without mechano-chemical disintegration.  
<sup>b)</sup> "DD" stands for "Dispersant and Detergent" – i.e. packages of dispersant and detergent additives for engine

Obr. 1-19 Sedimentační stabilita různých aditivních balíčků v parafínu, které obsahují 3 % DNDS 40 [3]

Na obr. 1-20 je uvedena adsorpce aditiva 3 (obsahuje alkylarylsulfonát vápníku) pomocí FT-IR spektra. Aktivní prvky jsou zde síra a vápník a ze spektra vyplývá, že významná část těchto prvků není přítomna v oleji, tzn., že se adsorbují na povrch diamantového prášku [3].

Active elements in Additive 3, its paste with NDS 40 <sup>a</sup> , and the oil from the paste after centrifugation.		
Samples	Concentration, %	
	Sulphur	Calcium
Additive 3	5.16	2.78
Oil portion of paste	1.04	0.55
Oil, obtained from the paste by centrifugation	0.23	0.17
Calc. reduction in separated oil as compared to oil in paste, %	77.9	69.1

Obr. 1-20 Aktivní prvky aditiva 3 (síra, vápník) a jejich koncentrace v oleji [3]

U určování sedimentační stability tekutého parafínu s čistými DND částicemi byly první 2 vzorky nejprve hodnoceny bez ultrazvukového a chemického působení a výsledky nebyly příliš uspokojivé. Další 2 vzorky byly již s touto úpravou a určitého zlepšení bylo dosaženo, ale efekt byl stále nižší než v případě DNDS 40. Poslední 2 vzorky byly připraveny ze suspenze vody a prášku DND, do kterých byly přidán parafín a přísady. Voda se následně odpařila. Suspenze pak byla podrobena ultrazvuku a chemickému působení – výsledky jsou na obr. 1-21a. Na obr. 1-21b je pak vidět, že aktivní prvky přísady 3 zůstaly na povrchu prášku DND a nejsou tedy přítomné v oleji [3].

Sedimentation stability of paraffin suspensions with nanodiamond powder (ND).					
Sample	Technology	Sedimentation stability, %			
		20 days	75 days	90 days	Recovery
30	Dry powder, paste with Add. 1	23.80	-	16.00	30.00
31	Dry powder, paste with Add. 3	39.12	-	28.20	56.90
32 <sup>a</sup>	Dry powder, paste with Add. 1	54.75	37.83	28.70	70.43
33 <sup>a</sup>	Dry powder, paste with Add. 3	44.60	37.27	31.81	86.70
34 <sup>a</sup>	Water suspension and paste, add. 1	68.20	44.60	46.50	79.10
35 <sup>a</sup>	Water suspension and paste, add. 3	82.60	70.50	65.20	84.70

<sup>a</sup> With mechano-chemical disintegration.

Table Active elements in Additive 3, its paste with ND <sup>a</sup> , and the oil from the paste after centrifugation			
Samples	Concentration, %		
	Sulphur	Calcium	
Additive 3	5.16	2.78	
Oil portion of paste	2.58	1.39	
Oil, obtained from the paste by centrifugation	1.51	0.58	
Calc. reduction in separated oil, as compared to oil in paste, %	58.53	41.73	

<sup>a</sup> From water suspension, with mechano-chemical disintegration.

Obr. 1-21

- a) Sedimentační stabilita suspenze s DND [3]  
b) Obsah aktivních prvků přísady 3 [3]



## 1.5 Reologické vlastnosti (viskozita, smykové napětí)

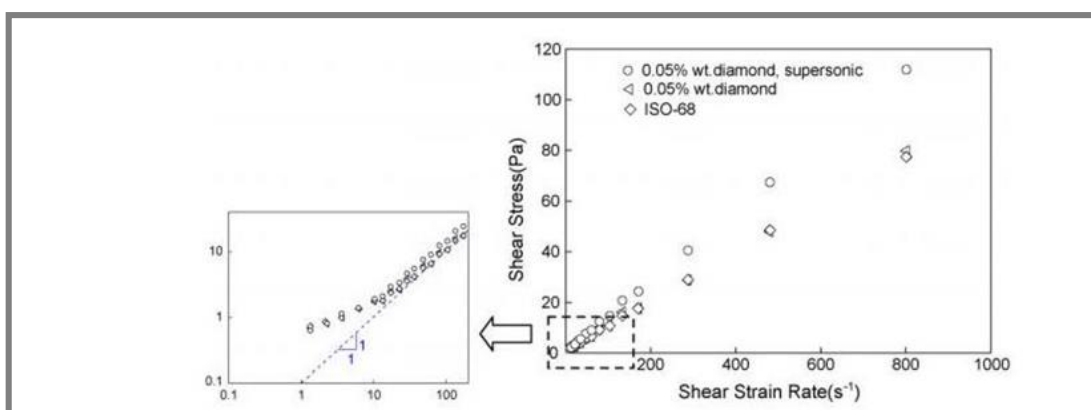
C. C. Chou a S. H. Lee (China – Taiwan) ve své práci popisovali reologické vlastnosti DND částic v oleji. U maziva se z experimentů ukázala jako důležitá hranice smykové rychlosti v hodnotě  $10 \text{ s}^{-1}$  [4].

### Smyková rychlost menší než $10 \text{ s}^{-1}$ :

Hodnoty smykového napětí původního maziva se neliší od maziva, ve kterém byly 6 měsíců skladovány DND částice. Suspenze se chovala jako nenenewtonská kapalina (obr. 1-22). To znamená, že u maziva s dispergovanými DND částicemi neprobíhají žádné reologické změny oproti samotnému komerčnímu oleji (Mobil 1409) [4].

### Smyková rychlost větší než $10 \text{ s}^{-1}$ :

U smykové rychlosti větší než  $10 \text{ s}^{-1}$  byla u maziva s DND částicemi pozorována větší viskozita – ze sklonu křivky (obr. 1-22). Mazivo se chovalo jako newtonská kapalina. Průběh křivek (závislost smykového napětí na smykové rychlosti) je lineární. Z toho vyplývá za této rychlosti lepší mazací výkon než u původního maziva [4].



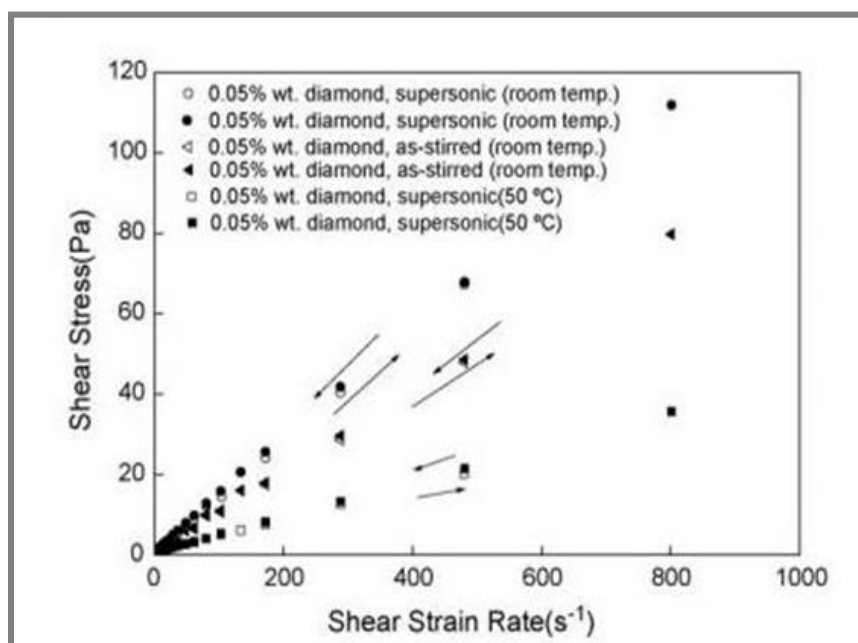
Obr. 1-22 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti [4]

Reologické testy byly prováděny za různých kombinací podmínek (rostoucí, klesající smykové rychlosti a napětí) a maziva byla míchána pomocí ultrazvukového míchání a také zahřívána na teplotu  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  [4].

### Výsledky byly znázorněny na obr. 1-23 [4]:

- U ultrazvukem míchaného maziva byla viskozita odečtena vyšší (z průběhu křivek)
- Pokud byla teplota oleje zvýšena na  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pomocí topného systému (HAAKE N3), tak se hodnota viskozity snížila
- Zjistilo se tedy, že teplota je dominantním faktorem, který ovlivňuje viskozitu maziva s DND částicemi nejvíce

- Průběh křivek smykového napětí v závislosti na smykovém napětí se nezměnil, ani u klesající nebo rostoucí smykové rychlosti (lineární)
- Nebylo ani pozorováno žádné hysterezní chování (závislost jistého fyzikálního stavu fyzikální soustavy na stavech předchozích), a to ani za vyšší teploty (50 °C)



Obr. 1-23 Reologické testy maziva s DND částicemi [4]

## 1.6 Tribologické vlastnosti (opotřebení, různé materiály v kontaktu, různé typy olejů, tribologický model)

1.6

C. C. Chou a S. H. Lee (China – Taiwan) provedli tribologické testy různých mazaných kovů v kontaktu na tribologickém testeru typu „pin-on-disk“. Zvolené mazivo, ve kterém se tribologické vlastnosti pozorovaly, byl v tomto případě komerční olej – Mobil 1409 [4].

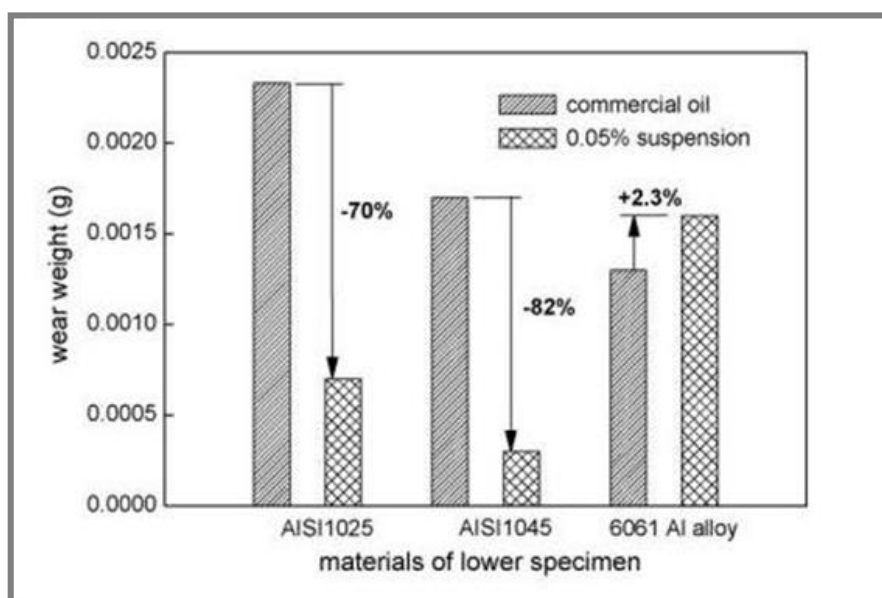
Použity byly tři typy materiálů [4]:

- Uhlíková ocel AISI 1045
- Uhlíková ocel AISI 1025
- Hliníková slitina 6061

Na obr. 1-24 jsou uvedeny hodnoty opotřebení těchto kovových materiálů v komerčním oleji (Mobil 1409) s obsahem (0,05 %) a bez obsahu DND částic. Při použití DND přísad u uhlíkových ocelí hmotnost úlomků vlivem opotřebení výrazně poklesla, u hliníkových částic však tomu tak nebylo [4].



V této práci bylo popsáno, že DND hrají výraznou roli při snížení opotřebení a to v kontaktu uhlíkových ocelí. U AISI 1025 a AISI 1045 ocelí je navíc vidět, že DND částice použité u ocelí s větším obsahem uhlíku (AISI 1045) více snižují opotřebení než DND u ocelí s nižším obsahem uhlíku (AISI 1025). U hliníkových slitin naopak ještě došlo k mírnému nárůstu hodnot opotřebení než u původního mazacího filmu [4].

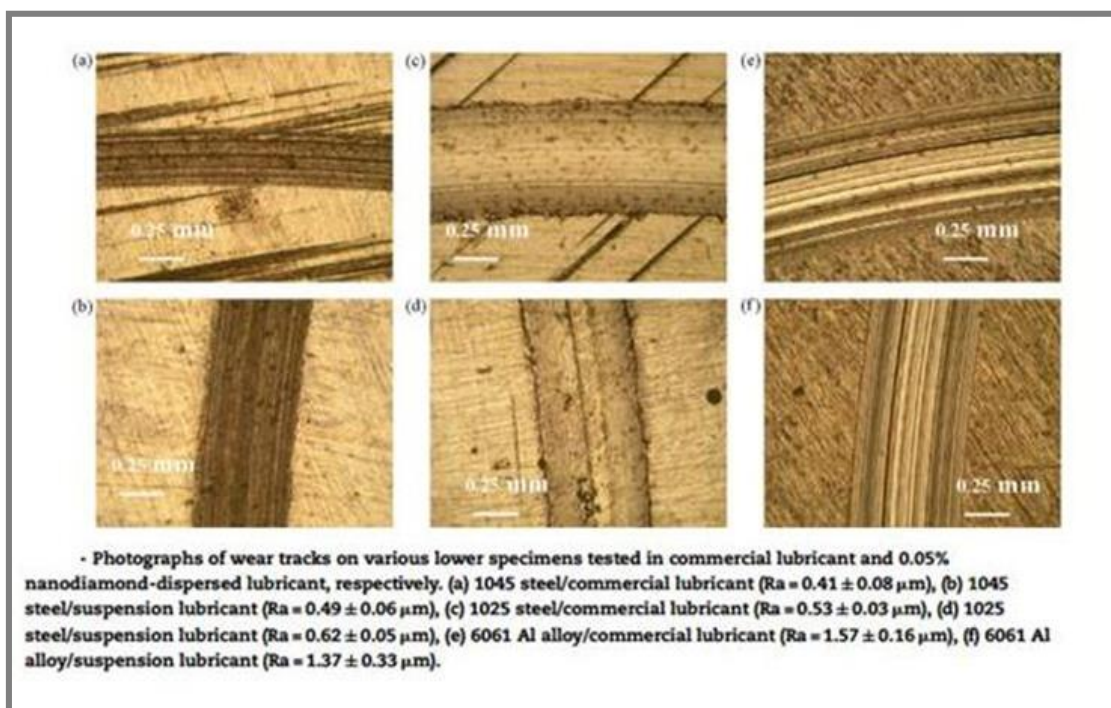


Obr. 1-24 Opotřebení různých kovových slitin v komerčních mazivech s rozptýlenými DND částicemi [4]

Na obr. 1-25f je znázorněno, že slitiny hliníku s obsahem DND částic vykazovaly o něco hladší kontaktní plochu než u původního maziva – obr. 1-25e. Na rozdíl od uhlíkových slitin, kde se kontaktní plocha stala hrubší. V případě slitin hliníku s DND se předpokládá, že hladší povrch a mírně vyšší opotřebení může pocházet z leštícího působení DND částic [4].

Ocel AISI 1045 (obr. 1-25a a 1-25b) měla nepatrně hladší a tmavší kontaktní plochu než ocel AISI 1025 (obr. 1-25c a 1-25d) a jedná se tedy o potvrzení toho, že existuje určitý vztah mezi obsahem uhlíku ocelí v mazivech s DND částicemi [4].

Výsledkem tedy je, že mechanismem leštění není možné vysvětlit chování uhlíkových slitin. Jejich povrch se stal hrubší a opotřebení nižší. V kontaktu docházelo k tzv. „kuličkovému efektu“ DND částic, který snižuje opotřebení ve styku s ocelí. Pro hliníkové slitiny ke „kuličkovému efektu“ pravděpodobně nedocházelo a částice způsobovaly pouze již zmíněnou leštící funkci [4].



Obr. 1-25 Fotky opotřebení (otěrové rýhy) různých testovaných vzorků v komerčních mazivech s DND částicemi [4]

C. C. Chou a S. H. Lee (China – Taiwan) pokračovali ve svých dřívějších experimentech na tribologickém testeru (viz předchozí práce) a zabývali se tedy porovnáním tribologických vlastností DND částic v různých olejích. Prováděli opět určování ztráty opotřebením u testovaných vzorků, tentokrát však v různých mazivech.

Ve své práci využívali dva typy olejů [5]:

- Komerční olej (Mobil 1409)
- Základový olej, který obsahoval přísady EP (za extrémního tlaku) a AW (proti opotřebení) – navíc oproti minulé práci

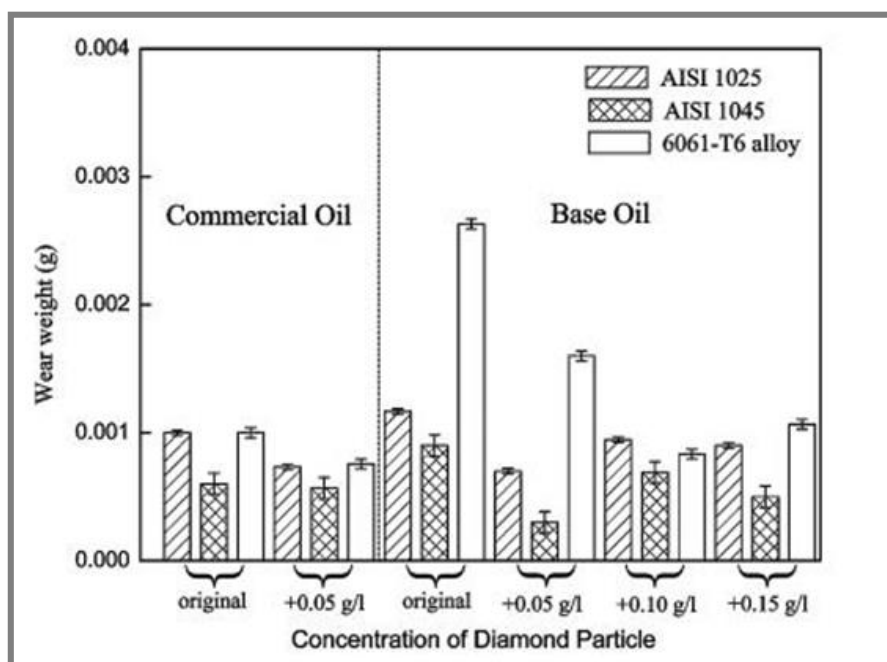
Materiály v kontaktu byly zvoleny [5]:

- Uhlíková ocel AISI 1045
- Uhlíková ocel AISI 1025
- Hliníková slitina 6061-T6, která byla tepelně upravena (na rozdíl od minulé práce)

Oproti předchozímu měření v předchozí práci (obr. 1-24) došlo u uhlíkových ocelí k patrnějšímu snížení opotřebení tentokrát v komerčních mazivech pouze pro ocel s nižším obsahem uhlíku (AISI 1025) – obr. 1-26. Tento údaj může být vysvětlen tím, že vždy záleží, jakým způsobem se DND částice dostanou do kontaktu a odhad jejich chování je poměrně složitý. Snížení opotřebení u základového oleje

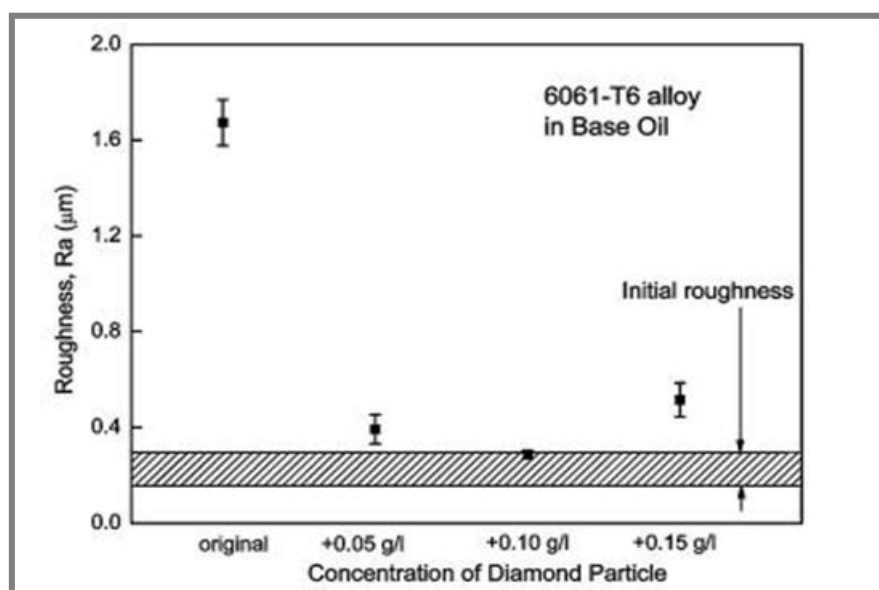
s aditivy bylo zjištěno u obou typů uhlíkových ocelí. Následně bylo také opotřebení zkoumáno pro různé koncentrace DND v mazivu. Pro oba typy oleje poskytly největší snížení opotřebení uhlíkové oceli AISI 1025 a AISI 1045 u koncentrace 0,05 g/l [5].

U hliníkových slitin po tepelné úpravě platí, že DND částice, jako pevné aditivum v oleji, snižuje opotřebení v obou typech olejů. U komerčního oleje je však změna patrnější a je to pravděpodobně způsobeno balíčkem aditiv, který je do tohoto oleje přidán. Při testování opotřebení se ukazuje, že v základovém oleji s různým obsahem DND došlo k optimální koncentraci u 0,10 g/l. Při této koncentraci se snižuje opotřebení až na úroveň komerčních olejů při 0,05 g/l (obr. 1-26) [5].



Obr. 1-26 Třecí ztráty různých materiálů ve 2 olejích, s různými koncentracemi DND [5]

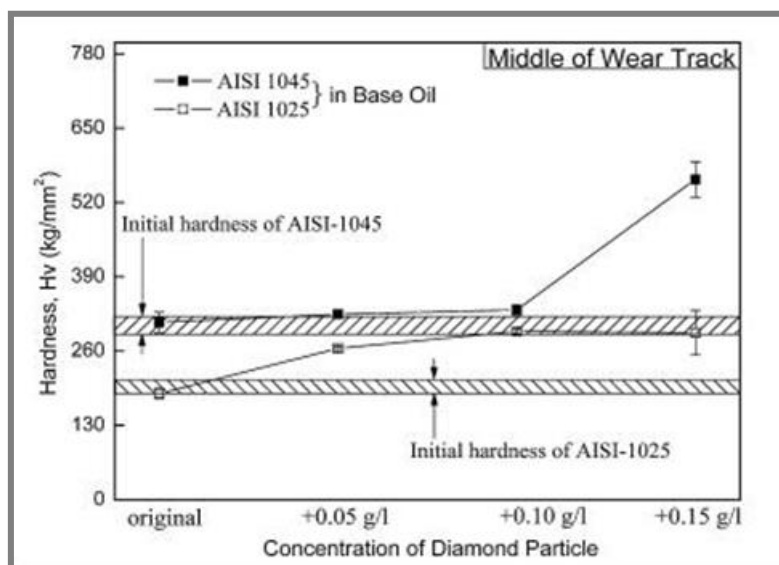
Snížení drsnosti povrchu u hliníkové slitiny (obr. 1-27) v základovém oleji je pak v souladu se snížením opotřebení. Nejnižší je u koncentrace 0,10 g/l, kdy jsou také nejmenší ztráty způsobené opotřebením [5].



Obr. 1-27 Drsnost povrchu v místě kontaktu u hliníkové slitiny (různý obsah DND v mazivech) [5]

Dále se vyhodnocovala mikrotvrdomost jednotlivých materiálů v kontaktu. Sledováním zvýšení mikrotvrdomosti v kontaktu lze totiž určit změnu tuhosti kontaktních ploch, která se mění u maziva během zkoušek opotřebení [5].

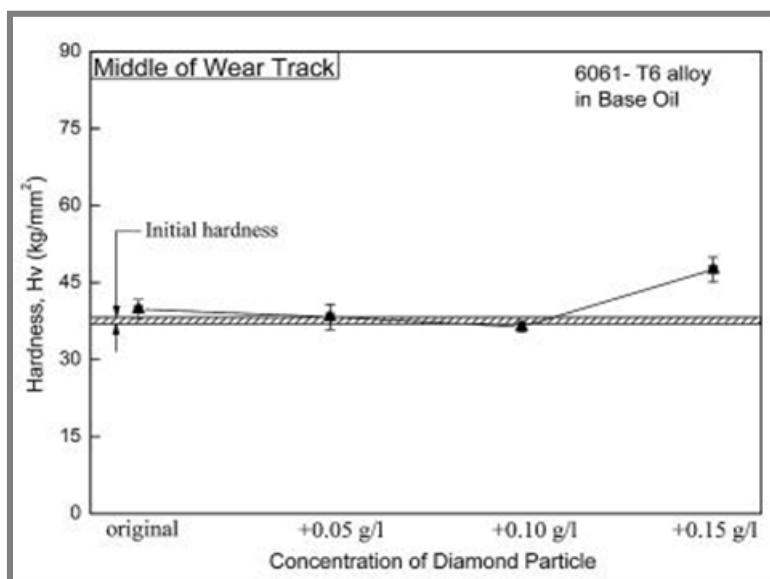
Mikrotvrdomost dvou uhlíkových ocelí je znázorněna na obr. 1-28. Hodnoty jsou stále větší s tím, jak roste koncentrace DND v základovém oleji. Platí, že pro koncentraci 0,05 g/l a 0,1 g/l DND v oleji mikrotvrdomost AISI 1025 vykazuje větší růst než u AISI 1045. Mikrotvrdomost AISI 1045, která byla už od začátku větší než u AISI 1025, roste výrazně pouze tehdy, až se více zvýší koncentrace DND částic v mazivu (tj. 0,15 g/l). Předpokládá se, že DND částice v mazivu mají vliv na zvýšenou tuhost kontaktní plochy u uhlíkových ocelí, to znamená odolnost materiálu proti opotřebení. U vzorků AISI 1045 a AISI 1025 dokazuje právě koncentrace uhlíku v kontaktní oblasti spolu s DND částicemi v mazivu zvýšení povrchové tvrdosti [5].



Obr. 1-28 Povrchová mikrotvrlost v místě středu kontaktu uhlíkových ocelí (různá koncentrace DND) [5]

Změna povrchových vlastností a mikrotvrdot u hliníkové slitiny s DND částicemi je znázorněna na obr. 1-29 a je zanedbatelná. Platí, že vlastnosti materiálu 6061-T6 se po zkoušce opotřebení nezměnily a zdá se, že slitiny hliníku jsou spíše ovlivňovány viskozitou DND suspenzí. Tím se liší od uhlíkových ocelí [5].

Výsledky ukazují, že DND částice jako pevné látky zlepšují tribologické vlastnosti v kontaktu uhlíkových ocelí i hliníkové slitiny. Nicméně je jejich mechanismus snížení opotřebení v obou případech rozdílný. V porovnání s předchozí prací je snížení opotřebení zaznamenáno i u hliníkové oceli. Hliníková ocel byla ovšem v tomto případě tepelně upravená a do maziva byly navíc přidány aditivní balíčky pro zlepšení vlastností. Tím by se tedy daly zdůvodnit rozdílné výsledky obou prací [5].



Obr. 1-29 Mikrotvrdost u hliníkové slitiny s obsahem DND částic [5]

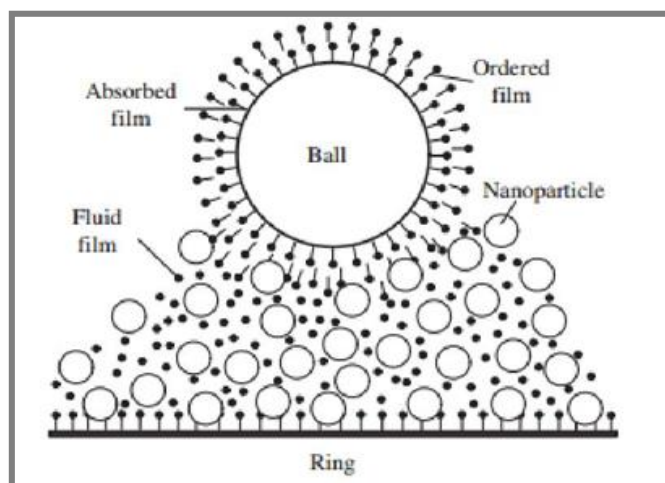
D. X. Peng, Y. Kang, R. M. Hwang, S. S. Shyr a Y. P. Chang (China – Taiwan) ve své práci vytvořili na základě experimentálních výsledků tribologický model (obr. 1-30) a určili tak 4 mechanismy nanočástic diamantu, které zlepšují tribologické vlastnosti. Experimenty byly prováděny v tekutém parafínu.

Tribologický model oleje s DND částicemi [7]:

- 1 Na třecích površích vytváří ochranný film
- 2 Je pravděpodobné, že pevné částice snižují tření oddělováním povrchů
- 3 Koncentraci vysokého kontaktního tlaku můžou nanočástice velmi snížit a to z důvodu velké únosnosti částic v mazivu
- 4 Nanočástice jsou uloženy na povrchu, tvoří fyzický mazací film, a vytváří tak v kontaktu tzv. „ložiskový efekt“

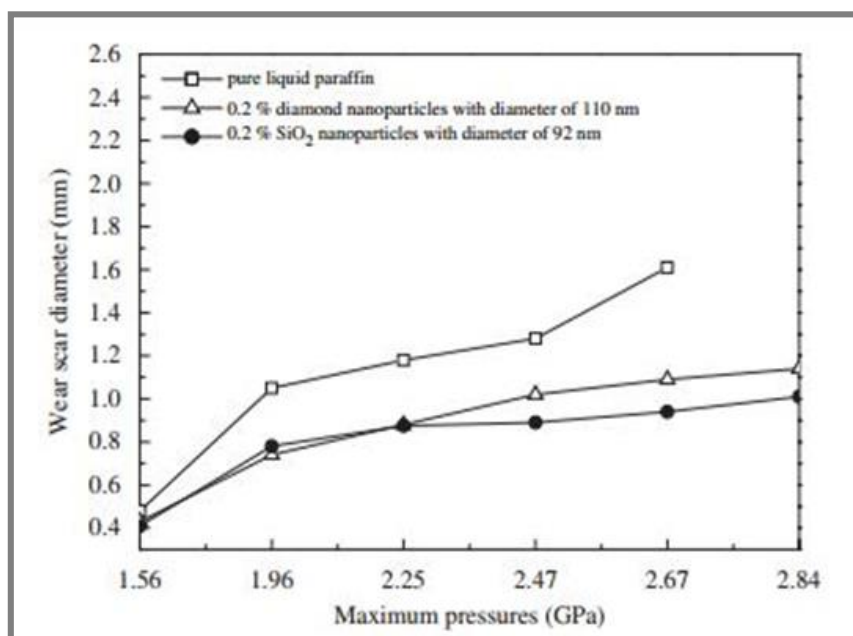
Kombinace těchto 4 mechanismů zdůvodňuje snížení opotřebení u takto mazaných kontaktů.

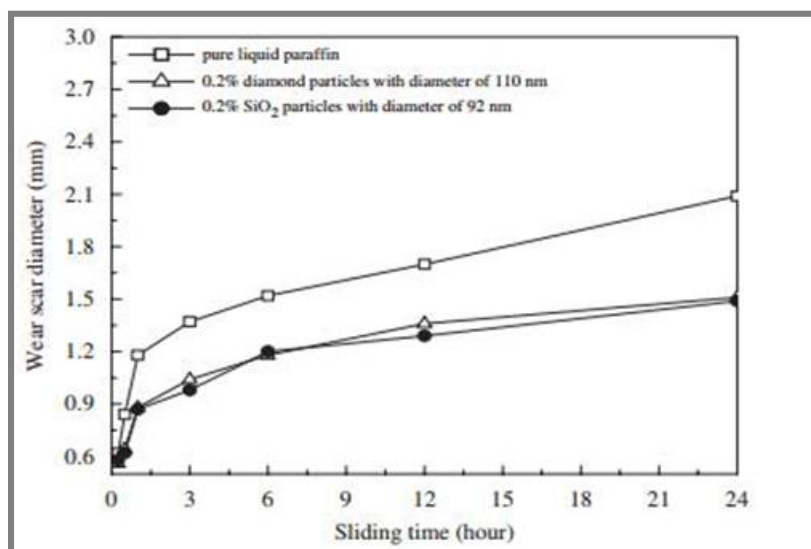




Obr. 1-30 Tribologický model oleje s nanočásticemi [7]

Dále byly pomocí tribologického testeru testovány tribologické vlastnosti  $\text{SiO}_2$  (oxid křemičitý) a DND částic v tekutém parafinu. Následně byly výsledky porovnány. U koncentrace 0,2 % nanočástic v mazivu z testu na opotřebení vyplývá, že se ve všech případech opotřebení zvyšuje s rostoucím tlakem. Avšak maziva s nanočásticemi zajišťují vyšší odolnost než samotný tekutý parafin (obr. 1-31). V případě  $\text{SiO}_2$  částic o něco lépe než u částic DND. Výsledky z obr. 1-32 dokazují také, že se u tekutého parafinu s obsahem nanočástic (0,2 %) v závislosti na čase zvýšila odolnost proti opotřebení [7].

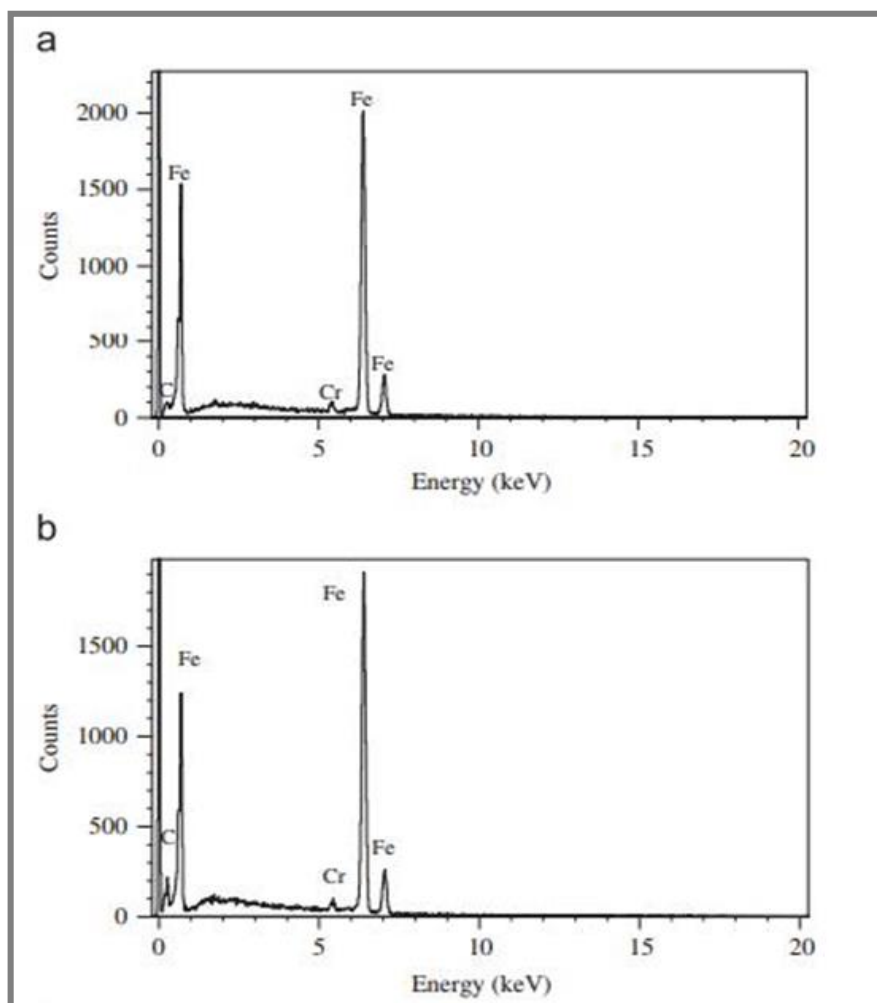
Obr. 1-31 Závislost průměrného opotřebení na různých maximálních tlacích (podmínky: kulička-prsteneček, 500 otáček/min, drsnost  $R_a$  0,205, 60 min) [7]



**Obr. 1-32** Závislost průměrného opotřebení na čase  
(podmínky: kulička-prstenec, 500 otáček/ min, drsnost Ra 0,205,  
2,25 GPa) [7]

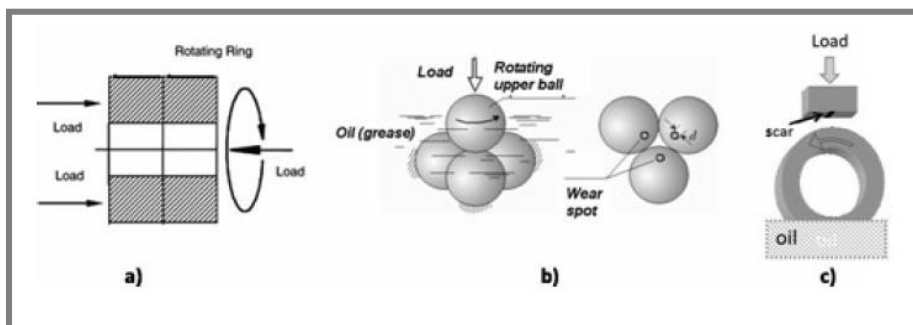
Analýza třecího povrchu z EDS spektra (energieově disperzní spektroskopie) dokazuje nárůstem uhlíku v ocelovém kontaktu, že bylo mnoho DND částic převedeno při procesu tření na povrch materiálů (obr. 1-33b). Vytvářely tak ochranný film na kovových plochách a DND částice vyplňovaly rýhy vzniklé opotřebením – „kuličkový efekt“. Vlivem zastoupení nanočástic v mazivu se tedy snížilo celkové opotřebení [7].





Obr. 1-33 EDS spektrum prvků Fe, Cr a C (0,2 % DND v mazivu) [7]

O. Shenderova, A. Vargas, S. Turner, D. M. Ivanov a M. G. Ivanov (Rusko, Belgie, USA) testovali ve svých experimentech detonační nanodiamantové částice společně s polytetrafluorethyleny (PTFE) a sloučeninami na bázi molybdenu (MoDDP) na zařízeních typu „ring-on-ring“ (prstenec-prstenec), na čtyř kuličkovém testu („four-ball“) a typu „block-on-ring“ (obr. 1-34). Částice byly využity jako přísady do PAO (polyalfaolefiny; syntetické základové oleje) a motorových olejů. Bylo pozorováno výrazné snížení u součinitele tření a u opotřebení. Rýhy, způsobené opotřebením, se zkoumaly při testech „block-on-ring“ a vyhodnocovaly rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM) a profilometrií. Významné leštící účinky třecích povrchů při využití maziv s DND byly odhaleny pomocí SEM a také při měření drsnosti. Drsnost rýh povrchů byla asi o 35 % nižší, než u maziv bez těchto přísad [11].



Obr. 1-34 Schéma tribologických testů [11]:

- a) „ring-on-ring“ test
- b) „four-ball“ test
- c) „block-on-ring“ test

Při testech „ring-on-ring“ jsou použity prstence z oceli III-15 (52100) s tvrdostí  $R_c = 52$  a drsností třecích ploch  $R_a = 0,38 \mu\text{m}$ . Vnější a vnitřní průměry prstenců jsou 7,6 a 7 cm. Rychlost otáčení byla 500, 1 000 a 1 500 otáček za minutu. Kontakt byl zatížen silou 314 N. Kroužky byly ponořeny do oleje, zkouška trvala vždy 10 minut, kdy nebyl další nový olej dodáván. Při testu „four-ball“ byly použity kuličky o průměru 12,7 mm a vyrobeny z oceli 40X (5140). Rychlost otáčení horní kuličky byla 1460 otáček za minutu a zatížení 196 N. Kuličky byly při testu ponořeny do olejové lázně. Zatěžování probíhalo 60 minut [11].

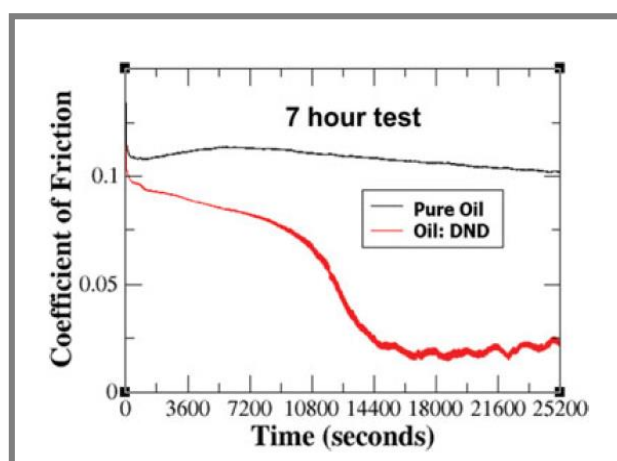
Testování výkonu maziva Mobil Super 5W30 a PAO 6 s DND částicemi proběhlo na typu „block-on-ring“ (obr. 1-34c). Blok z nástrojové oceli SAE 01 má tvrdost  $R_c = 30$  a povrchovou drsnost  $R_a = 0,2 \mu\text{m}$ . Prstenec, vyrobený z nerezové oceli o průměru 35 mm má tvrdost  $R_c = 60$  a drsnost  $R_a = 0,3 \mu\text{m}$ . Rychlost otáčení byla nastavena na 200 otáček za minutu a zatížení 300 N (odpovídá kontaktnímu tlaku 220 MPa). Během zkoušek se ponoří spodní část do oleje. Vzorke pak byly následně čištěny pomocí Isopropylalkoholu pro další analýzy. Opotřebení a drsnost byly měřeny pomocí profilometru. Pro pozorování tření při testování „block-on-ring“ bylo použito SEM [11].

Jedním z cílů této studie bylo porovnat tribologické vlastnosti různých olejů s DND částicemi pomocí různých laboratorních technik. Výsledky měření součinitele tření a opotřebení jsou shrnuty na obr. 1-35 [11].

Oil	AF/AW Additive	COF			Wear Scar (mm)
		500 rpm	1,000 rpm	1,500 rpm	
PAO-6	—	0.065	0.195	0.052	0.646
PAO-6	DND	0.048	0.030	0.022	0.362
PAO-6	PTFE	0.048	0.035	0.043	0.306
PAO-6	MoDDP	0.056	0.048	0.048	0.306
PAO-6	DND/ PTFE	0.043	0.004	0.001	0.350
PAO-6	DND/ MoDDP	0.043	0.017	0.026	0.299
Exp. Val	—	0.052	0.048	0.048	0.292
Exp. Val	DND	0.056	0.048	0.048	0.259
Exp. Val	DND/ MoDDP	0.039	0.030	0.035	0.247

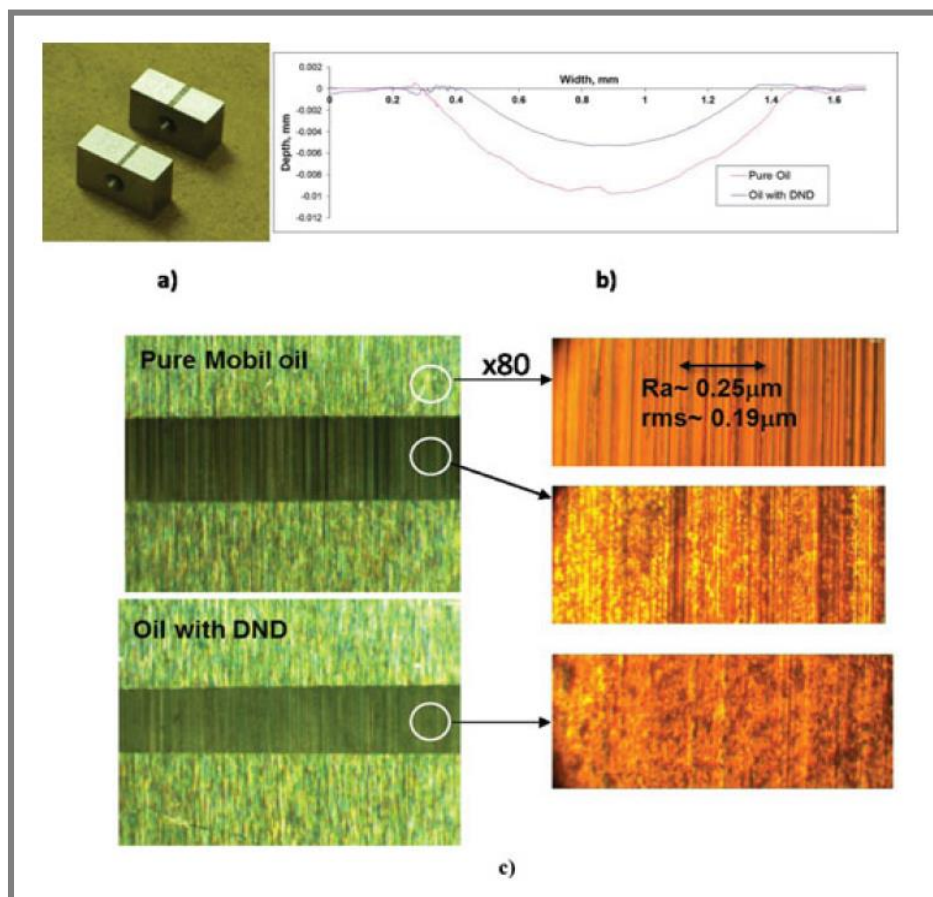
**Obr. 1-35** Tribologické vlastnosti PAO 6 a komerčního oleje EXP Val U. S. obsahující přísady DND (0,03 % a 0,05 %), PTFE (0,3 %) nebo MoDDP (0,5 %) [11]

Součinitel tření (COF) i charakteristiky opotřebení PAO 6, obsahující DND nebo DND v kombinaci s PTFE nebo MoDDP, vykazuje výrazně lepší vlastnosti v tomto případě ve srovnání se samotným olejem PAO. Při využití jen PTFE nebo pouze MoDDP (bez DND) jsou pozorovány také lepší výsledky u COF a opotřebení, ale výsledek není tak výrazný jako při využití v kombinaci s DND nebo jinými přísadami (obr. 1-35). Jak je vidět z tabulky, při použití přísady DND s MoDDP v motorovém oleji (EXP Val. U. S.), je součinitel tření snížen o 35 % a opotřebení sníženo přibližně o 15 %. Významné snížení COF potom probíhá v použitém oleji PAO při otáčkách 1 000 a 1 500 otáček/min (obr. 1-35). Podobný trend ve zlepšení výkonosti byl pozorován následně i při zkouškách „block-on-ring“ u oleje Mobil 5W30 s DND/MoDDP přísadami [11].



**Obr. 1-36** Součinitel tření v závislosti na čase; typ: blok a kroužek; olej Mobil 5W30; 7 h; 30 kg; 200 otáček/min [11]

Obrázek 36 ukazuje součinitel tření jako funkci času pro samotný olej a olej s přísadami. Výrazné zlepšení COF o 90 % v čase byl pozorován 7h testem. Již dříve došlo k realizování reálných zkoušek vlivu DND/MoDDP, smíchanými s motorovými oleji. Vliv to mělo na spotřebu benzínu osobních automobilů. Aditivum na bázi DND, které bylo použito v praxi, má stejné složení jako laboratorní testy v tomto článku. Zajímavé je, že trvá několik hodin, než dojde k výraznému snížení COF (obr. 1-36). Pět vzorků bylo zpracováno za stejných podmínek a podobné snížení COF vzniklo při třetí až čtvrté hodině testů u všech těchto vzorků. Při testování v praxi došlo ke snížení spotřeby benzínu přibližně o (5 až 7) % a toto zlepšení bylo zjištěno již po prvním nebo druhém tankování. Existuje tedy určitá podobnost při laboratorních a reálných testech. Snížení COF bylo doprovázeno významným snížením opotřebení. Povrchová rýha, která vznikne opotřebením, u čistého oleje Mobil 5W30 byla  $9515 \text{ } (\mu\text{m}^2)$  a u oleje s aditivu DND byla  $4274 \text{ } (\mu\text{m}^2)$ , méně než poloviční. Fotografie rýh na blocích, získané profilometrem, jsou uvedeny na obr. 1-37a a 1-37b. Profil rýh je hladší pro součásti, které byly použity s DND částicemi ve srovnání s čistým olejem (obr. 1-37b) [11].



**Obr. 1-37** Fotky ze SEM [11]:

a), b) rýhy opotřebení pro bloky (H30), 200 otáček/min, 30 kg, 7h, „block-on-ring“, olej Mobil 5W30

c) rýhy bloků (H30) při testech s a bez DND částic v oleji Mobil a zvětšení vpravo

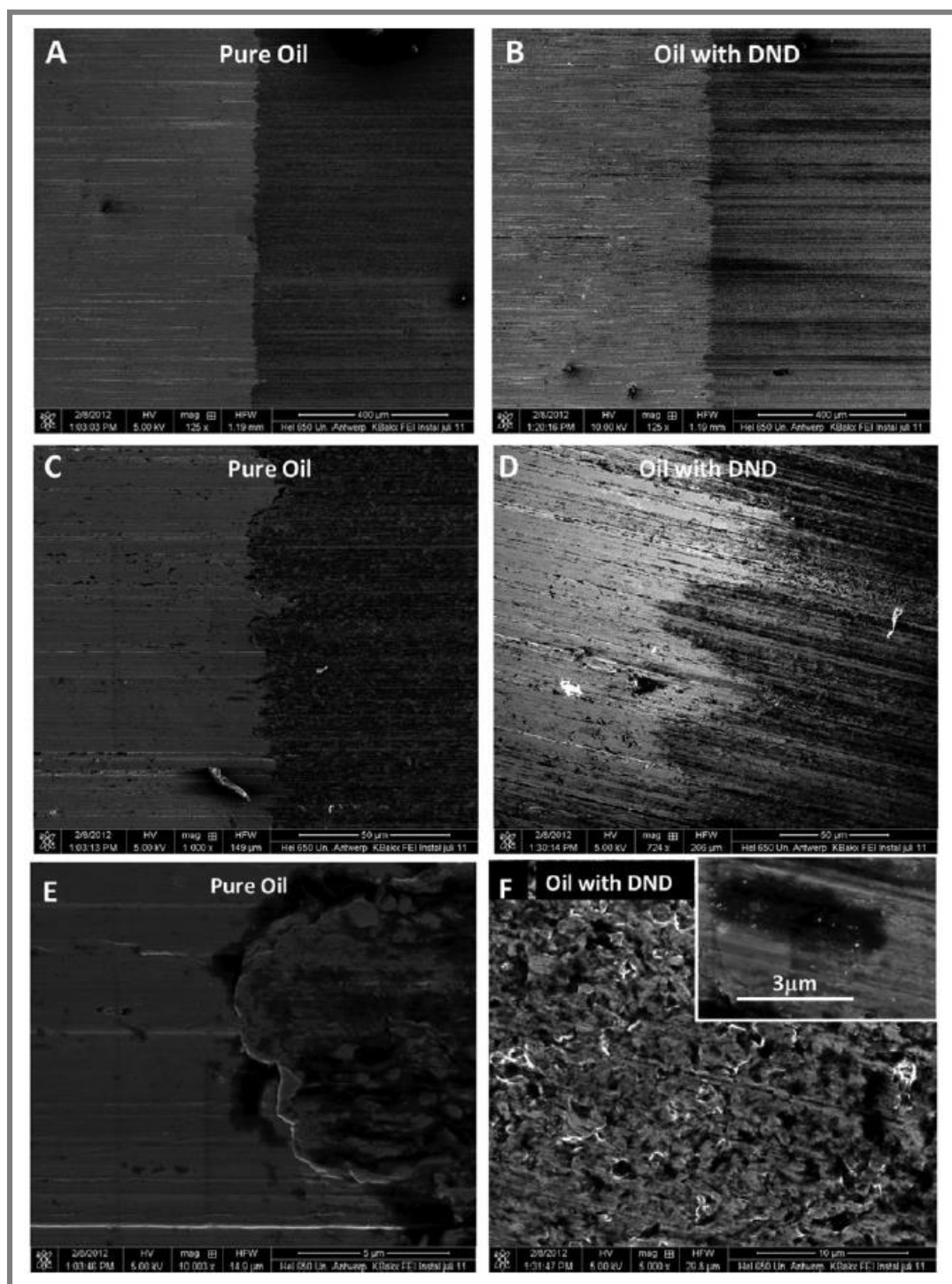
Aby bylo možné odhalit mechanismy působení DND a jejich příspěvek k lepšímu mazacímu výkonu olejů, tak byla provedena podrobnější analýza třecích povrchů. Obrázek 1-37c představuje optické pozorování otěrových rýh vzorků a ploch bez porušení (ve stejném zvětšení). Vzorek výchozího neporušeného ocelového bloku má výraznou strukturu (= drážky na povrchu, které byly vytvořeny dodavatelem při leštění). Tyto drážky jsou v kluzném směru, způsobeném působením prstence přes blok. Drážky jsou například velmi dobře vidět na neporušeném vzorku na obrázku 1-37c. Drážky jsou stále dobře vidět i při použití čistého oleje Mobil jako maziva (obr. 1-37c). Povrch rýh po zkoušce na simulátoru s DND částicemi se však stává výrazně hladší. Měření drsnosti těchto povrchů je pak shrnuto v tabulce [11].

Sample	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	rms ( $\mu\text{m}$ )
Reference	$0.25 \pm 0.03$	$0.19 \pm 0.015$
Pure oil	$0.28 \pm 0.025$	$0.22 \pm 0.01$
Oil with ND	$0.18 \pm 0.02$	$0.14 \pm 0.008$

Obr. 1-38 EDS spektrum prvků *Fe*, *Cr* a *C* (0,2 % DND v mazivu) [11]

Data z obr. 1-38 ukazují, že přítomnost DND způsobuje významný leštící účinek: hodnoty  $R_a$  i  $rms$  jsou až o 35 % nižší u využití DND částic. Leštící účinek je také dobře vidět na zvětšení ze SEM (obr. 1-39). Povrch otěrových rýh s čistým olejem je hrubší a snímky jsou z mikroskopu tmavší (obr. 1-39C a 1-39A). A také jsou na snímku po testování s čistým olejem vidět hrubší nečistoty a úlomky opotřebení. Tyto zbytky se skládají převážně z oxidu železitého, vytvořeného na třecích površích ocelových vzorků. U obr. 1-39F došlo na větší zvětšení a přítomnost částic oxidu železitého na třecích plochách je tak lépe pozorovatelná. Byl učiněn závěr, že topografické znaky, způsobené oxidem železitým, byly sledovány u oleje s DND částicemi nižší, a tedy v souladu s leštícím účinkem částic v kontaktu [11].

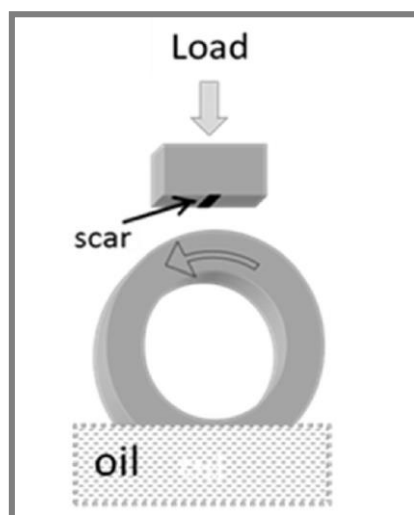




Obr. 1-39 Obrázky SEM otěrových rýh v různých zvětšeních, testy s a bez DND [11]

N. Nunn, Z. Mahbooba, M. G. Ivanov, D. M. Ivanov, D. W. Brenner, a O. Shenderova (USA, Rusko) pokračovali v testování, které probíhalo na kontaktu typu „block-on-ring“ (obr. 1-40), kde je blok vyroben z nástrojové oceli SAE 01 s tvrdostí  $R_c = 30$  a drsností  $R_a = 0,2 \mu\text{m}$  (viz předchozí práce).

Kroužek je z nerezové oceli o průměru 35 mm, s tvrdostí  $R_c = 60$  a drsností  $0,3 \mu\text{m}$ . Podmínky testování: rychlost je 200 otáček za minutu, zatížení 300 N (odpovídá 220 MPa). Testy trvaly 5 minut. Při zkouškách se spodní část kroužku ponoří do oleje. Určování opotřebení bylo vyhodnocováno pomocí Alpha-Step IQ profilometru. Drsnost povrchu a ztráty opotřebení u bloku za pomoci Zygo NewView 500 3D optického profilometru. Opotřebení bloku bylo dále ještě analyzováno optickým mikroskopem Nikon [21].



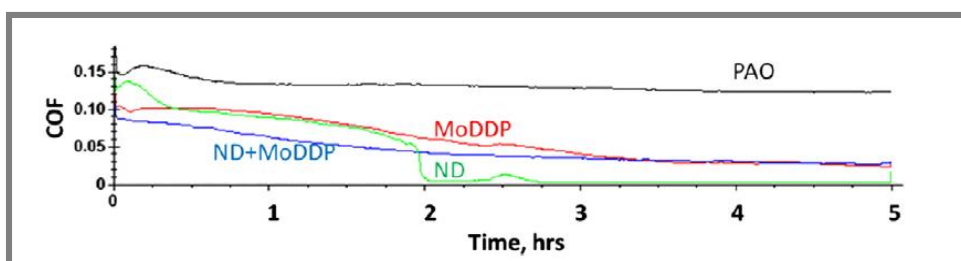
**Obr. 1-40** Schematické znázornění zařízení blok-prstenec (tribologický tester) [21]

Tribologické charakteristiky (COF a opotřebení) PAO 6 oleje obsahujícího nanodiamanty jsou uvedeny na obrázku níže. Částice byly zvoleny buď samostatně nebo společně s částicemi MoDDP. U nanodiamantů se, kromě tření a opotřebení, také analyzovala drsnost povrchu u testovaného bloku a prstence [21].

Composition	Scar area, $\mu\text{m}^2$	Average COF (end COF)	RMS scar	RMS ring
PAO	9611	0.12 (0.1)	$0.084 \pm 0.031$	$0.223 \pm 0.025$
0.015% ND	24,308	0.037 (0.002)	$0.106 \pm 0.035$	$0.283 \pm 0.023$
0.15% M	3823	0.058 (0.024)	$0.053 \pm 0.024$	$0.202 \pm 0.031$
0.015 ND/0.15% M	3185	0.099 (0.09)	$0.085 \pm 0.015$	$0.298 \pm 0.031$
0.01% ND/0.1% M	7012	0.045 (0.028)	$0.055 \pm 0.022$	$0.195 \pm 0.034$

**Obr. 1-41** Výsledky testu měření součinitele tření na čase (5 hodin) a opotřebení v PAO [21]

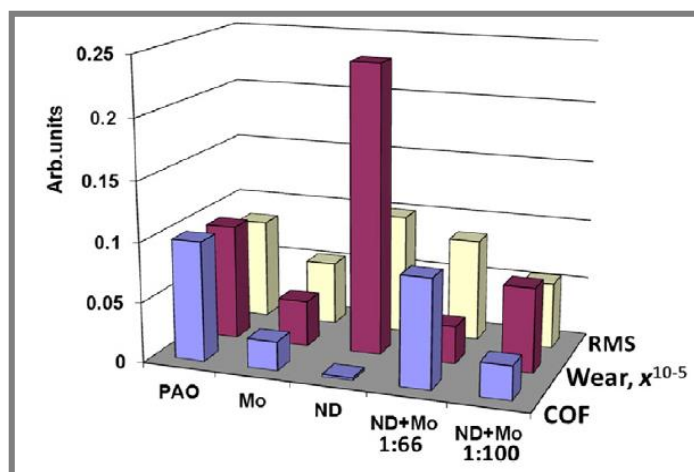
Zkoušky PAO obsahující DND a DND/MoDDP přísady jsou vyneseny v obr. 1-41. Je zde uvedena závislost COF na čase (5 hodin) pro čistý olej PAO, PAO s nanodiamanty a PAO s DND/MoDDP částicemi. Pro čistý PAO olej se COF nijak znatelně v průběhu času nemění, zůstává přibližně u hodnoty 0,14. Jak může být patrné z obr. 1-41, bylo pozorováno významné snížení COF v průběhu času pro PAO s obsahem 0,015 % DND. Výrazné snížení COF proběhlo za uplynutí přibližně 2 hodin v průběhu zkoušky a hodnota zůstala po zbytek testu u extrémně nízkých 0,002 (o 98,5% nižší než pro čistý olej PAO). Nicméně výsledná otěrová rýha (= opotřebení) po přidání DND do oleje byla významně zvýšena (asi 2,5krát) – viz obr. 1-41. Přidání pouze částic MoDDP (0,15%) do oleje vedlo ke snížení COF v průběhu času na hodnotu přibližně 0,024. Bylo pozorováno postupné snižování COF, na rozdíl od skokového a výraznějšího snížení COF v případě s DND. Přidání pouze MoDDP přísad pak vedlo k více než dvojnásobnému snížení opotřebení ve srovnání s čistým PAO (obr. 142) [21].



Obr. 1-42 Graf závislosti součinitele tření na čase (různé částice, PAO) [21]

Výsledky testů pro směs DND a MoDDP jsou znázorněny na obr. 1-43. DND/MoDDP byly připraveny v poměru 1:10, (DND:MoDDP). Byly testovány dvě kombinace koncentrací v oleji PAO: 0,015 % DND s 0,15 % MoDDP a 0,01 % DND s 0,1 % MoDDP. Z výsledků je vidět, že účinky testů jsou citlivé na množství přísad, ale oba typy částic vykazují výrazné zlepšení tribologických charakteristik ve srovnání s čistým PAO olejem. Opotřebení se snížilo více u kombinace 0,015 % DND a 0,15 % MoDDP ve srovnání jen s 0,15 % MoDDP. Nicméně je zase v tomto případě snížení COF poměrně zanedbatelné. Při nižším množství nanodiamantů (0,01 %) a 0,1 % MoDDP je COF nízký (0,028), ale snížení velikosti opotřebení je pouze 27% ve srovnání s čistým PAO (ne tak výrazné) [21].

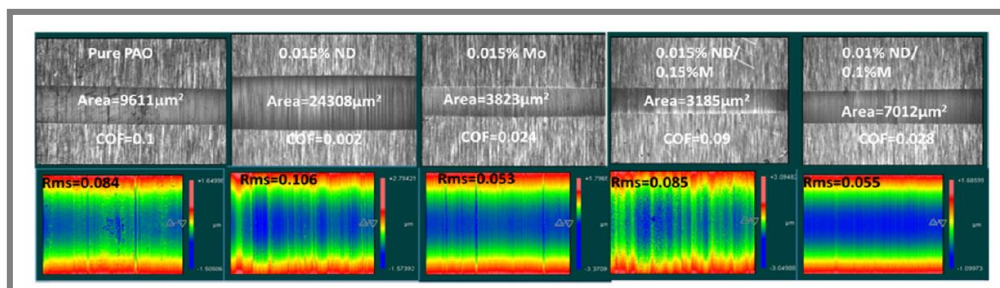




Obr. 1-43 Hodnoty pro měření součinitele tření a opotřebení u různých typů částic [21]

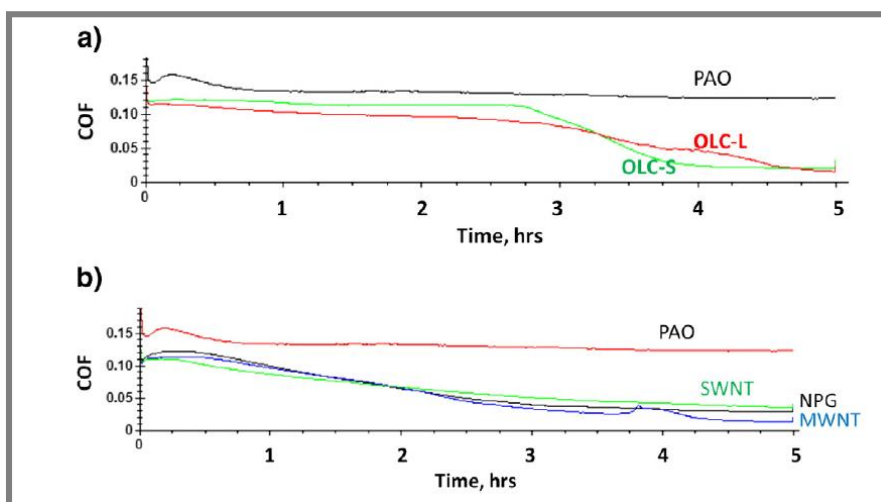
Další analyzovaná data jsou snímky z mikroskopu a hodnoty z měření drsnosti *rms* povrchu. Údaje z obr. 1-44 pak ukazují nejnižší drsnost *rms* pro vzorky mazané 0,01 % DND / 0,1 % MoDDP a 0,15 % MoDDP v PAO. Drsnost *rms* bloků a odpovídajících prstenců testovaných s 0,015 % DND je asi o 26 % vyšší, než je to u čistého PAO. Tyto trendy jsou jasně patrné z map drsnosti uvedených na obr. 1-44. Mapy drsnosti vykazují vysokou jednotnost a hladkost rýh opotřebení u mazání 0,01 % DND / 0,1 % MoDDP a 0,15 % MoDDP v PAO. Drsnosti uvnitř rýh vytvořených za přítomnosti vyšší koncentrace DND (0,015%), je pak velmi nerovnoměrná [21].

Optická mikroskopie ukázala, že na ocelových blocích při testech, kde se používá pouze samotný PAO olej, znatelné vzniká opotřebení s hlubokými brusnými drážkami. Na ocelových blocích mazanými PAO s DND byly brusné rýhy ještě výraznější; nicméně oblasti mezi drážkami jsou vysoce leštěné. Naopak byly zjištěny velmi malé známky opotřebení na povrchu u bloků mazanými 0,01 % DND a 0,1 % MoDDP. Drážky byly mnohem méně výrazné a viditelné, povrch byl více hladký a jednotný ve všech směrech [21].



Obr. 1-44 Snímky z mikroskopu a hodnoty drsnosti *rms* [21]

Zkoušky PAO obsahující ostatní uhlíkové nanočástice (případně opět společně s MoDDP) jsou vyneseny na obr. 1-45. COF je zde jako funkce času pro čisté PAO a PAO obsahující různé uhlíkové přísady. Výsledky měření COF a rýh opotřebení jsou shrnuty v obr. 1-45. Jak může být patrné právě z obr. 1-45, bylo pozorováno významné snížení COF v průběhu času pro PAO obsahující OLC, uhlíkové nanotrubičky a uhlíkové destičky. A PAO obsahující MWCNT ukázaly největší snížení COF (přibližně 0,013) [21].



Obr. 1-45 Závislost součinitele tření na čase (různé uhlíkové přísady, PAO) [21]

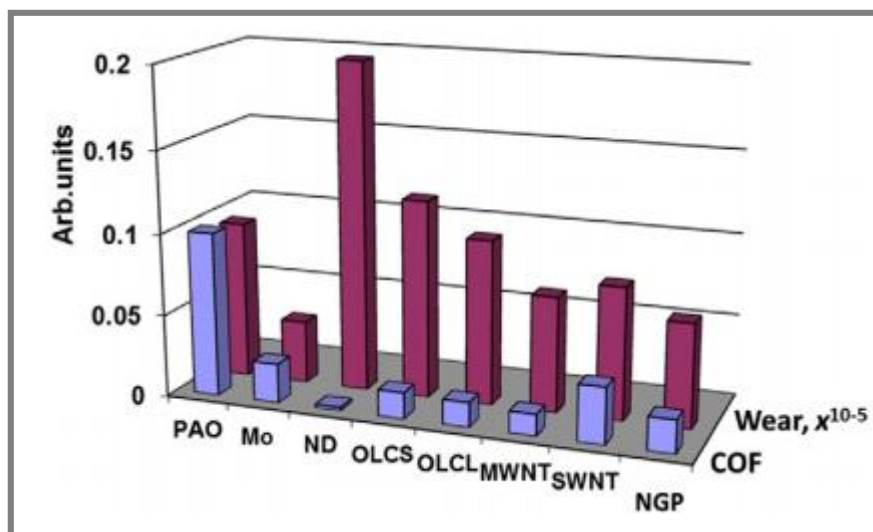
Rýhy opotřebení vytvořené ve vzorcích obsahujících MWCNT, SWCNT a uhlíkové destičky v PAO ukázaly u všech zmíněných typů snížení opotřebení o 15 % ve srovnání s čistým PAO, přičemž oba OLC vzorky vykazovaly naopak nárůst. To ukazuje, že za použití  $sp^2$  uhlíkových přísad, může být zlepšen celkový mazací výkon PAO oleje (tření i opotřebení). Každý typ částic na bázi uhlíku byl zde i testován v kombinaci s 0,16 % MoDDP v PAO, podobně jako v testech provedených s DND ( $sp^3$ ) [21].

Tribological characteristics of PAO-6 containing additives of  $sp^2$  nanocarbons and MoDDP. Average COF corresponds to the COF averaged over the 5 hour test, end COF corresponds to the friction coefficient at the end of the 5 hour test. Error bar for the end COF measurements is  $\pm 0.005$  and for wear scar measurements  $\pm 0.002$  mm, correspondingly.

Composition	Scar area in PAO, $\mu m^2$	Average COF (end COF) in PAO	Scar area in PAO with MoDDP 1:60, $\mu m^2$	Average COF (end COF) in PAO with MoDDP 1:60
Pure PAO	9611	$0.12 \pm 0.025$ (0.12)	—	—
PAO with MoDDP	—	—	3823	$0.057 \pm 0.029$ (0.024)
MWNT	7151	$0.056 \pm 0.035$ (0.013)	11,874	$0.081 \pm 0.009$ (0.072)
SWNT	7790	$0.063 \pm 0.025$ (0.034)	16,885	$0.083 \pm 0.013$ (0.07)
OLC-L	10,829	$0.078 \pm 0.007$ (0.015)	16,686	$0.063 \pm 0.0278$ (0.026)
OLC-S	12,100	$0.081 \pm 0.045$ (0.016)	10,389	$0.093 \pm 0.01$ (0.06)
Nanographene platelets	6344	$0.062 \pm 0.035$ (0.02)	10,761	$0.115 \pm 0.007$ (0.107)

Obr. 1-46 Hodnoty tření a opotřebení pro různé typy pevných částic (PAO) [21]

Otěrová rýha pro referenční testovaný vzorek (čistý olej PAO) byla  $9611 \mu\text{m}^2$  a každý test pro uhlíkové částice v kombinaci s 0,16 % MoDDP ukázal otěrovou rýhu vyšší než referenční. To dokazuje, že nanočástice uhlíku nejsou kompatibilní s MoDDP přísadami při využití v PAO oleji [21].



Obr. 1-47 Shrnutí všech měření součinitele tření a opotřebení (PAO) [21]

## 2 ANALÝZA, INTERPRETACE A ZHODNOCENÍ POZNATKŮ Z REŠERŠE

2

Autor článku [1] stanovili optimální koncentraci DND částic v mazivu od 0,01 do 1 % a určili také, že maximální velikost částic by měla být ideálně do 60 nm.

Autoři článku [2] experimentálně potvrdili příznivý účinek tepelné a ultrazvukové úpravy na sedimentační vlastnosti chemicky upravených DND částic. Jednalo se konkrétně o zahřívání rostoucí rychlostí 10 K/min a to po dobu 30 minut až do teploty 900 K. Po této úpravě se ve vodném prostředí zvýšil podíl menších částic v mazivu.

Autoři článku [3] zjistili pozitivní vliv mechanicko-chemického působení, které zapříčinilo menší zastoupení shluků jednotlivých částic. Částice DND byly po výbuchu upraveny pomocí zahřáté směsi kyseliny sírové a dichromanu draselného, podrobeny působení slabé oxidace za zvýšené teploty a kyseliny dusičné, promyté neionizovanou vodou a nakonec promíchány ultrazvukem. Autoři dále ověřili, že na lepší sedimentační stabilitu při dlouhodobém skladování má vliv především výběr aditiv v oleji a ultrazvukové míchání. Z experimentu vyplývá, že mezi kladně působící prvky patří např. síra a vápník (sloučenina alkylarylsulfonát vápníku).

Autoři článku [4 a 5] určili, že přísady do olejů typu EP (za extrémního tlaku) a AW (proti opotřebení) v mazivech s DND částicemi pomohly ke snížení opotřebení u uhlíkových ocelí i hliníkových slitin s tepelnou úpravou. V porovnání navazující práce [5] s předchozí [4] bylo snížení opotřebení zaznamenáno i u hliníkové oceli. Hliníková ocel byla v tomto případě tepelně upravená a do maziva byly navíc přidány aditivní balíčky pro zlepšení vlastností. Tím by se tedy daly zdůvodnit rozdílné výsledky obou prací.

Autoři článku [6] pomocí tribologického testeru stanovili maximální koncentraci DND částic v mazivu na 2 % a to z důvodu, že se otěrová rýha snižovala s rostoucím obsahem DND a zase mírně rostla od 2 % DND v mazivu. Zhoršení vlastností u koncentrace větší než 2 % je pak kvůli velké tvrdosti shlukujících se částic. Dále určili příznivý vliv tepelné úpravy, kdy se otěrová rýha při zatížení stala užší za teploty 150 °C.

Autoři článku [7] dospěli k závěru, že kyselina olejová zlepšuje rozptýlení a stabilitu nanočástic v tekutém parafinu. Optimální koncentrace DND částic, která minimalizuje opotřebení, byla určena od 0,2 do 0,5 %. Výsledky z tribologických testů ukazují, že obsah DND částic v mazivu zvyšuje odolnost proti opotřebení v porovnání s oleji bez těchto přísad.

Autoři článku [11] vyvodili několik závěrů v oblasti tření. Byly zjištěny zlepšující účinky v oblasti tření i opotřebení při využití DND částic a dalších přísad (MoDDP a PTFE) při všech typech testů v oleji Mobil Super 5W30. Výrazné zlepšení součinitele tření o 90 % se ukázalo u 7h testování při zatížení 300 N a otáčkách 200 otáček/min. Snížení COF bylo doprovázeno snížením opotřebení v oblasti kontaktu. Je také zajímavé, že významné snížení součinitele tření bylo pozorováno mezi třetí a čtvrtou hodinou testu. Toto chování je pravděpodobně spojeno s leštícím účinkem třecích ploch od DND částic a na tento proces je potřeba určitý čas. SEM pozorování odhalilo, že otěrové rýhy po testování s DND jsou hladší než ty s využitím čistého oleje. Drsnost rýh jednotlivých bloků je pak asi o 35 %

nižší při využití. Je možné tedy učinit závěr, že DND prokazují významný leštící účinek.

Autoři článku [21] v jejich studii použili stejný typ testu „block-on-ring“ za stejných provozních podmínek a podobného obsahu přísad jako v minulém článku (viz předchozí). Tentokrát však v oleji PAO 6. Brusná povaha nanodiamantů (hybridizace sp<sup>3</sup>) byla velmi výrazná, což vede ke kombinaci: velké opotřebení a extrémně nízký součinitel tření (0,002), kterého bylo dosaženo po přibližně 2 hodinách po zahájení zkoušky. Použití MoDDP společně s DND ukazuje zlepšení jak u tření, tak i opotřebení; nicméně se COF nesnížil tak dramaticky, jako tomu bylo v případě samotného DND. Výsledky jsou velmi citlivé na koncentraci DND a MoDDP v PAO oleji, pravděpodobně vzhledem k různým mechanismům působení těchto dvou přísad (leštění: DND, vytvoření ochranného tribofilmu: MoDDP). Co se týká mazání s ostatními uhlíkovými částicemi (hybridizace sp<sup>2</sup>), tak v této studii došlo také k významnému snížení tření a opotřebení v porovnání s čistým PAO. Třecí plochy byly velmi hladké a rovnoměrné, bez ohledu na různé typy uhlíkových částic. Mechanismus působení je v tomto případě odlišný od částic DND a účinek u většiny částic v oblasti tření nižší. Snížení tření (na rozdíl od samotného oleje) je zde zajištěno pravděpodobně vzhledem k tvorbě ochranného filmu (podobně jako u MoDDP).

Rešeršní část v tomto případě slouží k orientaci v tématu a k odhadu, k jakým by experimenty mohly vést výsledkům. A také k určení základních podmínek a parametrů před samotným testováním. Výše uvedené údaje v diplomové práci také pomohou při srovnávání a vyhodnocování. Při měření za stejné koncentrace DND částic v mazivu jako v rešerši budou tyto hodnoty porovnány, zda vykazují podobný průběh. Přínos nanodiamantů v mazivech není dosud zcela prokázán a cílem je tedy přispět v oblasti tření experimentálně ověřenými daty.

Cílem diplomové práce je zkoumání vlivu nanodiamantů na tření v elastohydrodynamicky mazaném kontaktu. Experimentálně bude určena závislost součinitele tření na koncentraci nanodiamantů a analyzováno chování částic v kontaktu. Jednotlivá měření se budou provádět za různých podmínek. Ke změně dojde u koncentrace DND částic v mazivu a úpravy povrchu.

Hlavní přínos práce by měl být v tom, že vliv nanodiamantových částic na tření v elastohydrodynamicky mazaném kontaktu nebyl dosud komplexně zpracován. Zveřejněné studie jsou zaměřeny převážně na zkoumání opotřebení, určování velikosti částic a vyhodnocování sedimentační stability. Jednotlivé odborné publikace jsou také svým způsobem rozporuplné a ne úplně jednoznačné, některé například poukazují na snížení tření, ale zároveň zvýšení opotřebení, některé na snížení tření i opotřebení při testování.

Hodnocení tření pro různé úpravy materiálů a různé koncentrace DND částic bude dalším krokem k ujasnění, zda jsou nanodiamanty opravdu vhodné jako přísady do maziv. Hlavní motivací tedy je použití maziv s obsahem DND v praxi, tzn. přesunutí se od experimentů ke komerčnímu prodeji. Pokud by se dostatečně prokázal pozitivní účinek (snížení tření), tak by to znamenalo úsporu materiálu a nákladů, zlepšení výkonu a také prodloužení životnosti elastohydrodynamicky mazaných strojů a mechanismů.



### 3 MATERIÁL A METODY

3

K měření se využijí různé koncentrace DND (0 % až 1 %) a různé typy olejů. V případě úpravy povrchu těles v kontaktu se bude jednat o povrchy hladké a s uměle vytvořenou strukturou (s mikrovrtisky). Testování proběhne pro valení a prokluz.

Práce je konkrétně zaměřena na oblast tření. Na tribologických zařízeních, profilometru a mikroskopu dojde k hodnocení a srovnání těchto pevných přísad v mazivu se samotným olejem. Bude zkoumáno chování nanočástic v kontaktu a jejich vliv na tření a opotřebení. K tomu se využije EHD optický tribometr, což je zařízení k experimentálnímu studiu tenkých mazacích filmů, dále 3D optický profilometr a mikroskop. K určení závislosti součinitele tření na čase je pak k dispozici zařízení Mini Traction Machine nebo opět EHD simulátor s připojeným snímačem krouticího momentu.

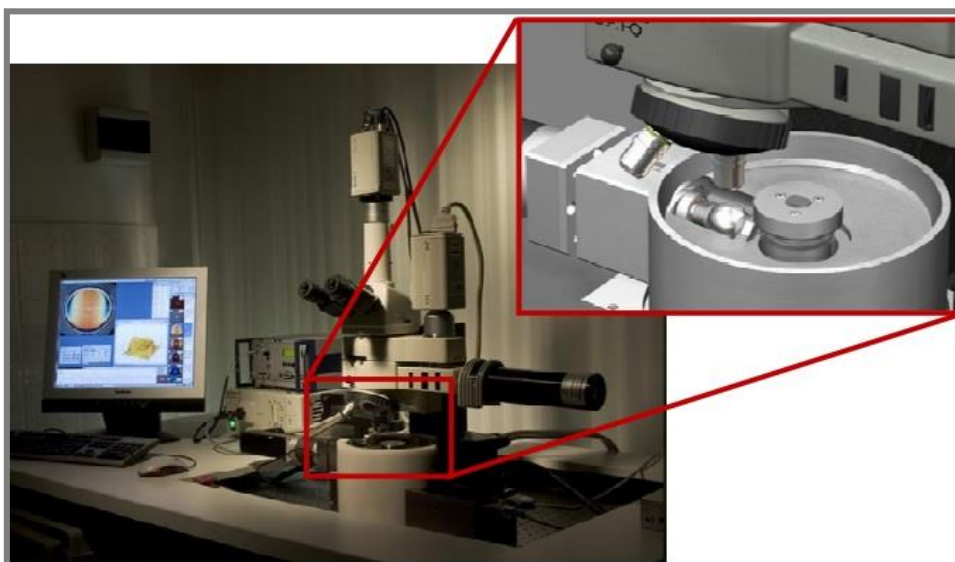
#### 3.1 Experimentální aparatura

3.1

##### 3.1.1 EHD simulátor (ÚK)

3.1.1

Pro studium chování detonovaného nanodiamantu v elastohydrodynamicky mazaném kontaktu je využito zařízení EHD (elastohydrodynamický simulátor), který se skládá ze simulátoru mazaného kontaktu, mikroskopu Nikon LV 150 s xenonovým 1 kW osvětlením, vysokorychlostní digitální kamery Vision research Phantom v710, řídicí a vyhodnocovací jednotky [12, 13].



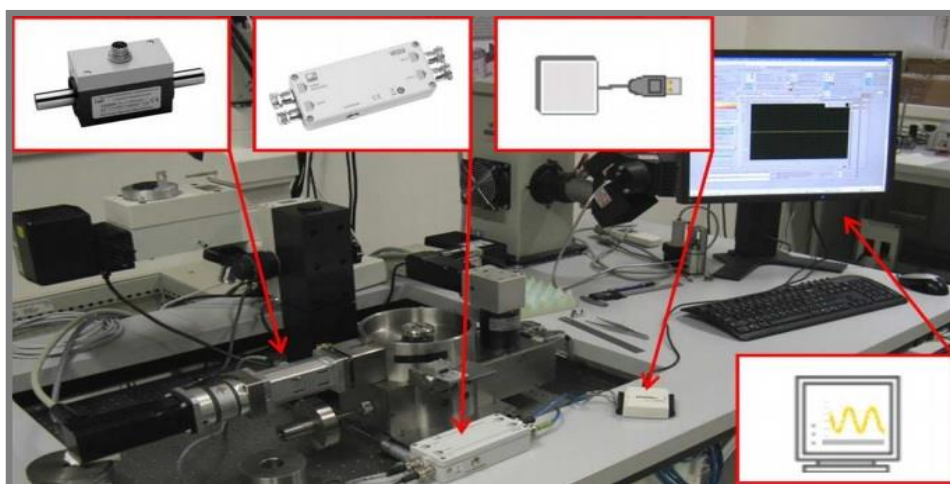
Obr. 3-1 EHD simulátor – „ball-on-disc“ [14]

Princip optického tribologického simulátoru spočívá v tom, že je tenký mazaný kontakt vytvářen ve styku rotujícího skleněného disku a otáčející se ocelové kuličky o průměru 25,4 mm. Kontakt je pak zatěžován závažím přes disk. Kulička i disk jsou nezávisle poháněny servomotory s programovatelnými frekvenčními

měníči, a tím je následně řízen poměr kluz-valení mezi třecími povrchy. Mazivo se do kontaktu dostává pomocí kuličky a to broděním v zásobníku maziva. Řídící a vyhodnocovací jednotka obsahuje počítač se softwarem, elektronikou pro napájení krokových motorů a zařízení pro komunikaci s počítačem, kamerou a ostatními zařízeními [12, 13].

### 3.1.2 EHD simulátor + snímač krouticího momentu (ÚK)

Pro určení tření jsou k dispozici dvě varianty. První z nich je, že se k EHD simulátoru přidá snímač krouticího momentu T20WN. Signál ze snímače je pak pomocí měřicí karty NI USB-9006 připojen k počítači. Tahle varianta má tu výhodu, že by optické pozorování a měření součinitele tření probíhalo na jednom zařízení a nedošlo by pak k odchýlkám, například v množství maziva nebo v nastavení simulátoru [14].

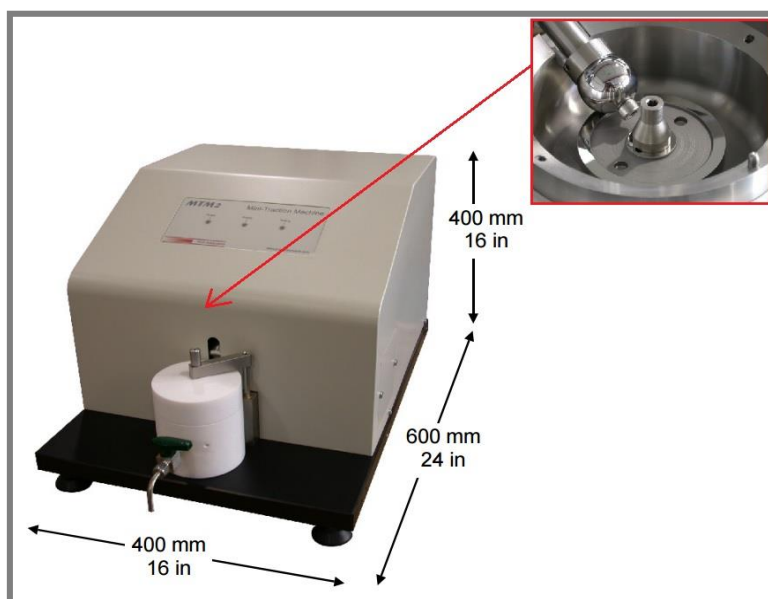


Obr. 3-2 EHD simulátor + snímač krouticího momentu [14]

Součinitel tření je stanovován na základě velikosti krouticího momentu na kuličce, který je měřen snímačem krouticího momentu. Pro záznam a zpracování signálu ze snímače byl vytvořen software, díky kterému je možné provádět měření součinitele tření pro zvolené podmínky (zatížení kontaktu, rychlosti třecích povrchů a prokluz) [14].

### 3.1.3 Mini Traction Machine (komerční zařízení)

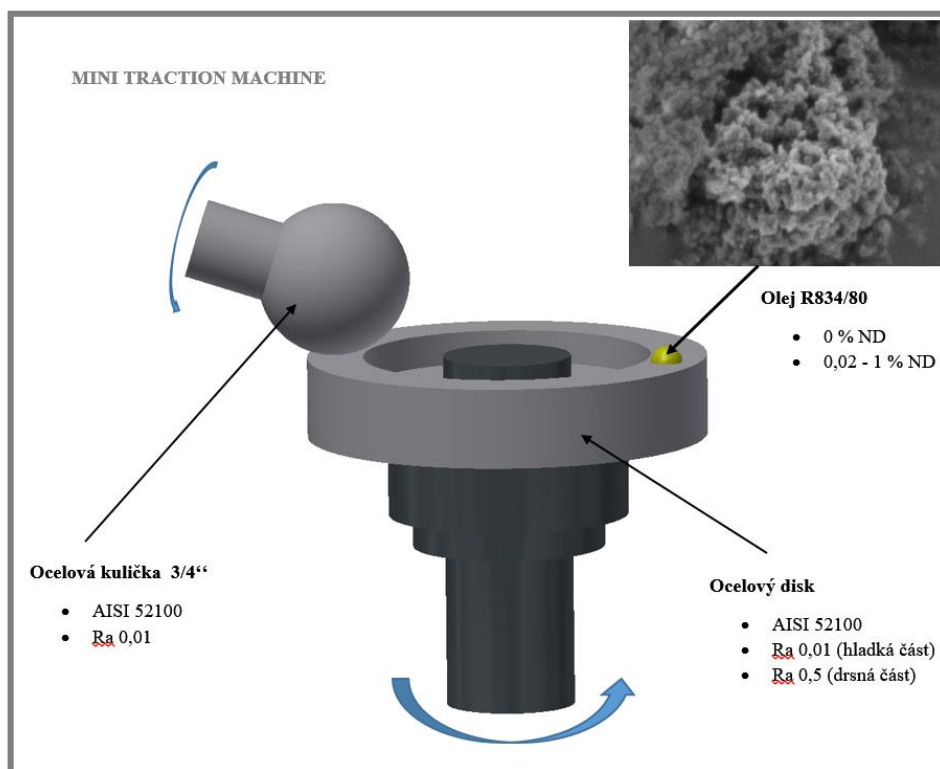
Druhou variantou je Mini Traction Machine, u kterého je jeho výhodou větší specializace. Tzn., že zařízení je přímo určené na měření tření, protože obsahuje snímač na měření třecí síly a je tedy na vyšší úrovni než předchozí varianta.



Obr. 3-3 Mini Traction Machine – „ball-on-disc“ [15]

Zkušební těleso (kulička) je přitlačováno na disk. Díky nezávislému řízení rotace zkušební vzorku a disku můžeme testovat při různých poměrech valení/smýkání. Dále je možné nastavit hodnotu zatížení kuličky nebo teplotu maziva. Zařízení pomocí silového snímače měří třecí sílu mezi diskem a kuličkou. Další senzory měří zatížení a teplotu maziva. Další přídatná zařízení umožňují měření elektrického odporu v kontaktu a relativního opotřebení. Řídící software běžící na počítači umožňuje nastavení testovacího profilu se sledem teplot, zatížení a rychlostí. Navolený profil potom automaticky řídí zařízení podle zadaných parametrů a samostatně měří výsledky [15, 16].





Obr. 3-4 Mini Traction Machine (schéma)

## 3.2 Materiály

### 3.2.1 Kontaktní tělesa

Měření na EHD simulátoru je provedeno s kontaktní dvojicí ocelová kulička a skleněný disk. Ocelová kulička má průměr 25,4 mm a je vyrobena z ložiskové oceli AISI 52100 (100Cr6). Skleněný disk má průměr 150 mm, tloušťka je 12,6 mm a je vyroben ze skla z materiálu BK7.

Tab. 3-1 Charakteristické hodnoty kontaktních těles

VELIČINA	HODNOTA
Modul pružnosti disku (sklo)	$E_1 = 81\,000\,000\,000\text{ Pa}$
Modul pružnosti kuličky/disku (ocel)	$E_2 = 210\,000\,000\,000\text{ Pa}$
Poissonova konstanta disku (sklo)	$\mu_1 = 0,208$
Poissonova konstanta kuličky/disku (ocel)	$\mu_2 = 0,3$

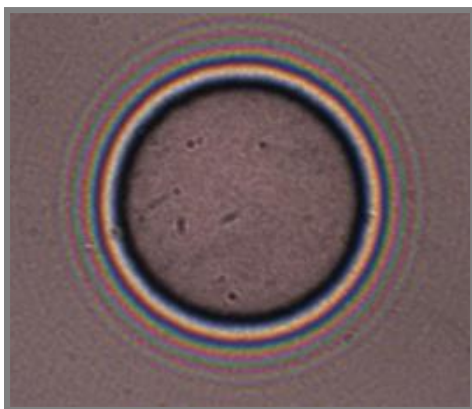
Co se týká Mini Traction Machine, tak je použita ocelová kulička o průměru 19,05 mm (3/4") a ocelový disk o průměru 46 mm a vše je vyrobeno opět z materiálu AISI 52100 (100Cr6).

Při experimentech bude využito dvou úprav povrchu materiálu: hladký ( $R_a 0,03$ ) a s mikrovrtisky.

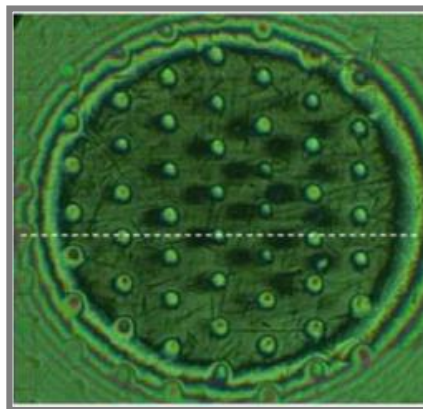
Mikrovrtisky jsou vytvořeny pomocí zařízení pro tvorbu mikrotextr na kulovitých površích, které je k dispozici na ÚK. Jedná se o vtlačování hrotu s diamantovou špičkou. Pro vtlačování je použit elektromagnetický lineární aktuátor. Posunutí a rotace vzorku jsou zajištěny dvěma krokovými motory. Díky tomu může zařízení vytvářet povrchové struktury s dobře definovanou a lehce kontrolovatelnou geometrií [18].



Obr. 3-5 Zařízení na tvorbu mikrovrtisků [18]



Obr. 3-6 Hladký povrch kuličky

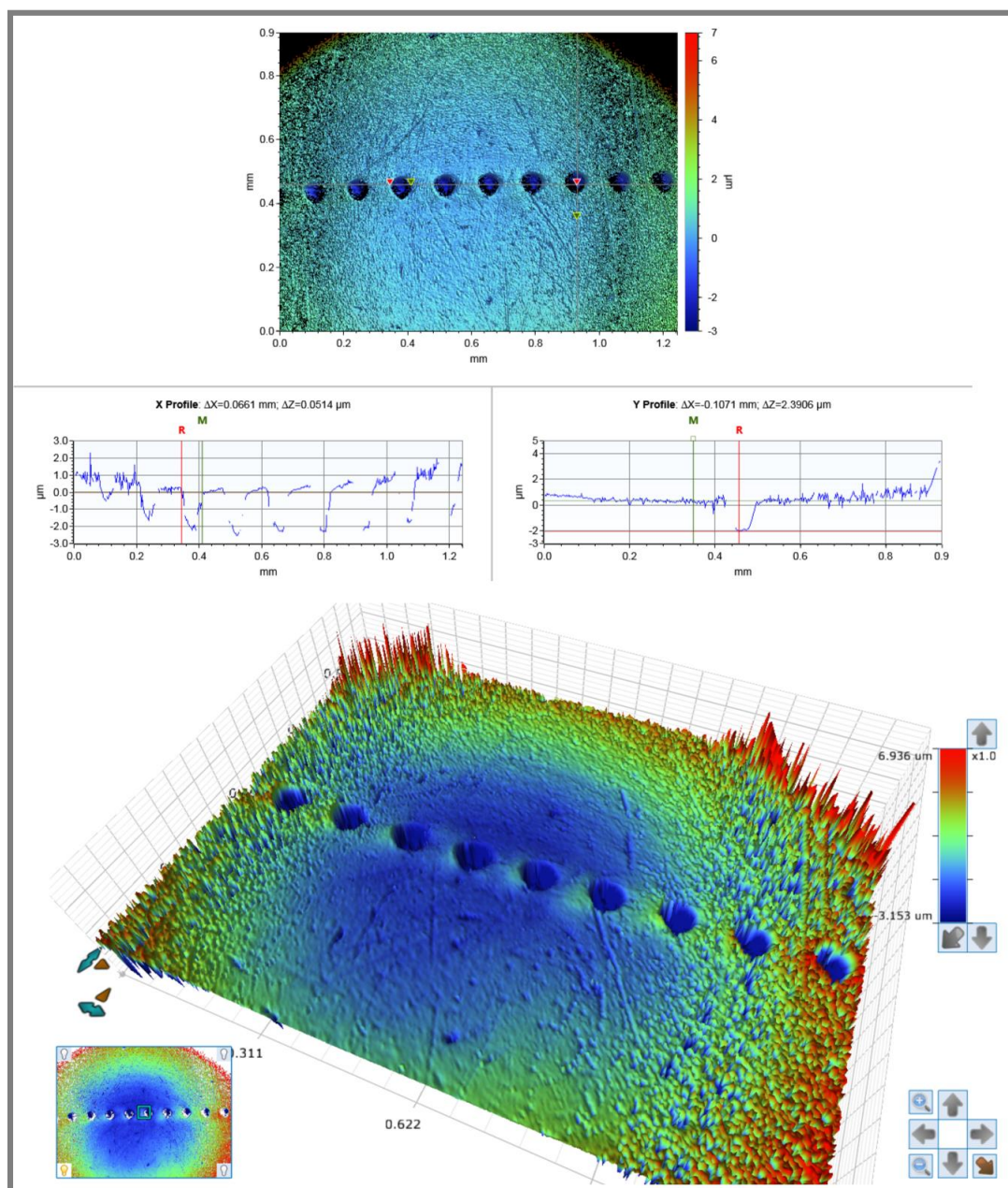


Obr. 3-7 Povrch s mikrovrtiskami [18]

Mikrovtisky (pro MTM) byly voleny tak, že jsou umístěny po obvodu ocelové kuličky, v místě kontaktu s ocelovým diskem. Průměr každého vtisku je 66  $\mu\text{m}$  a hloubka (1,44 až 2,4)  $\mu\text{m}$ . Rozestup mezi sebou mají přibližně 55  $\mu\text{m}$  (obr. 3-8).

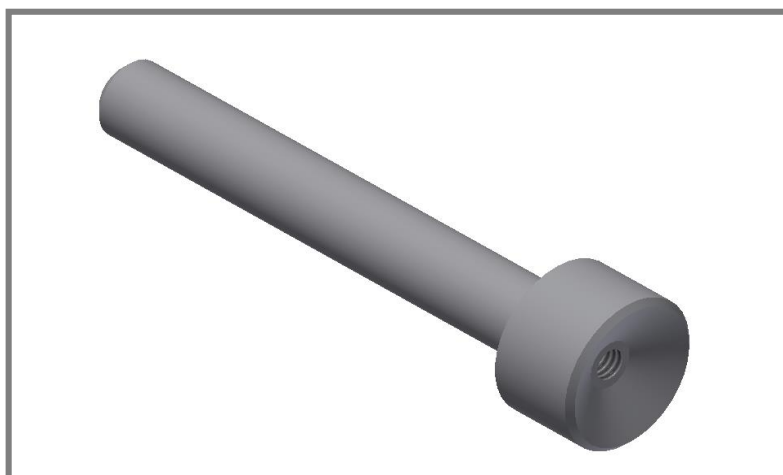
Úprava struktury povrchu má významný efekt na jeho funkčnost. Ovlivňuje mechanické, optické, tribologické, adhezní a mnoho dalších vlastností. Modifikací třecích povrchů můžeme ovlivnit opotřebení, tření a životnost strojních součástí. Soustava vtisků na povrchu má v konkrétních případech pozitivní vliv na utváření mazacího filmu. V některých případech dochází totiž k nedostatečnému mazání těchto kontaktů, tedy neutváření dostatečného mazacího filmu. Situace, při kterých nedochází k plnému oddělení kontaktních ploch mazacím filmem, nastávají například při rozjezdu, doběhu a reverzaci třecích povrchů. Zde dochází k přechodu od mezného přes smíšené až po elastohydrodynamické mazání a naopak. Mikrovtisky mohou sloužit jako mikrozervoaře mazacího filmu a zásobovat kontakt mazivem, nastane-li mezi třecími povrchy skluz. Mikrovtisky mají také funkci posunout mazací režim o stupeň výš [18].

V této práci předpokládám, že při využití oleje s nanodiamanty by mělo docházet k vyplňování zmíněných mikrovtisků částicemi DND a povrch by se tak stal díky tomu hladší. Tím by měly vzniknout výše zmíněné mikrozervoaře mazacího filmu s jednotlivými částicemi nanodiamantu, částice by se tak více dostávaly do kontaktu a následně by se tedy prokázala existence vlivu tzv. „kuličkového efektu“, který vyplývá z rešeršní části. Zde by mohl vzniknout rozdíl oproti oleji bez těchto pevných přísad a mělo by to znamenat snížení tření při samotném testování. Přesný mechanismus ale není přesně znám, takže není zaručený jistý pozitivní účinek kombinace mikrovtisků a DND částic v oleji. Přesné hodnoty a chování odhalí až samotné experimenty.



Obr. 3-8 Mikrovrtisky vytvořené na povrchu kuličky (profilometr)

Při tvorbě mikrovrtisků je mezi oběma simulátory rozdíl v uchycení kuličky a následně tedy i v dráze kontaktu. Mini Traction Machine má kromě jiného průměru ocelové kuličky (19,05 mm) na rozdíl od EHD ještě kuličku sklopenou vůči disku pod určitým úhlem (obr. 3-4). Z toho důvodu bylo nutné navrhnout a vyrobit držák s vnitřním závitem tak, aby došlo k uchycení a pozdějšímu vytvoření požadovaných mikrovrtisků po celém obvodu (tj. v místě kontaktu pod úhlem). Podobný držák totiž nebyl na ÚK k dispozici.



**Obr. 3-9** Držák ocelové kuličky (19,05 mm) pro tvorbu mikrovrtisků (Inventor)

### 3.2.2 Mazivo

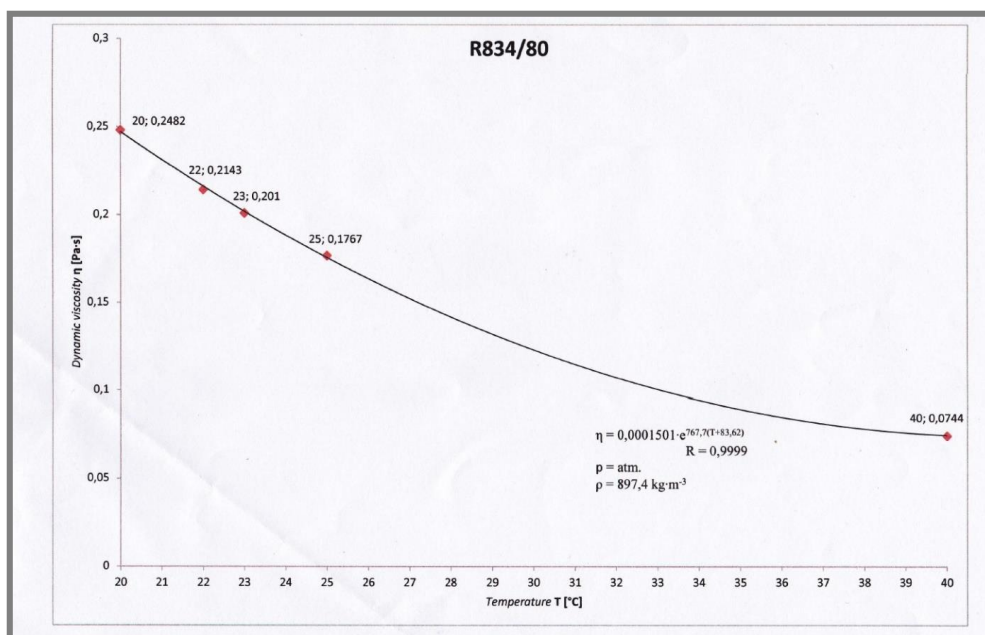
Při měření bude využito základových olejů R834/80, jehož viskozita víceméně odpovídá běžně používaným olejům, a SpectraSyn 4 (PAO 4), jehož výhodou je, že je průhledný a je tedy vhodnější pro optické pozorování. Do základového oleje se následně přidá stanovená koncentrace nanodiamantových částic (až 1 %). Nanodiamanty budou v základovém oleji rozptýleny pomocí ultrazvuku při pokojové teplotě.

Při experimentech bude důležité, aby se částice DND dostaly při zatížení do kontaktu a mohlo se tak pozorovat jejich chování.

**Tab. 3-2** Parametry maziva R834/80

Mazivo	R834/80
Typ	Minerální
Dynamická viskozita oleje	$\eta = 0,1767 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
Při teplotě	25 °C
Viskozitně teplotní koeficient	$\alpha = 0,000000022 \text{ Pa}$





Obr. 3-10 Graf závislost dynamické viskozity na teplotě (olej R834/80)

Tab. 3-3 Parametry maziva SpectraSyn 4 (PAO 4)

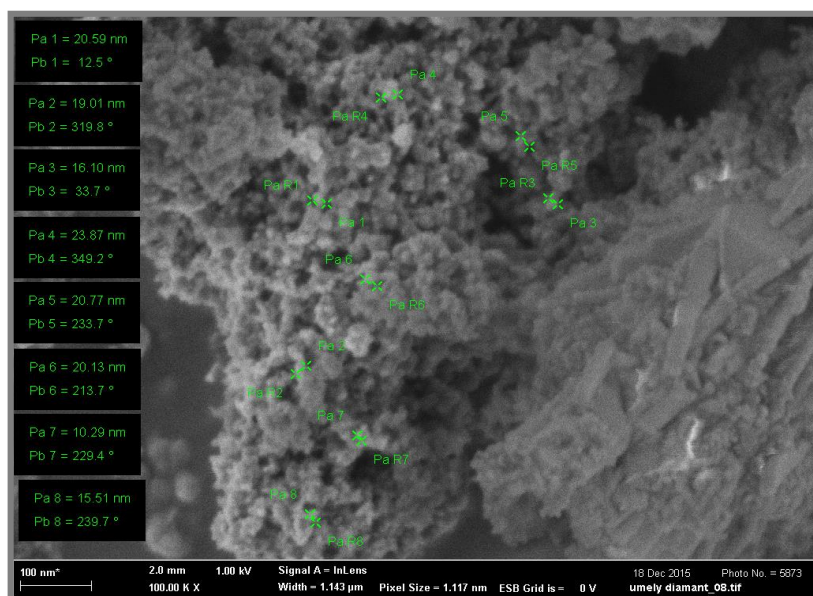
Mazivo	SpectraSyn 4 (PAO 4)
Typ	Syntetický
Dynamická viskozita oleje	$\eta = 0,105 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
Při teplotě	20 °C

### 3.2.3 DND částice

### 3.2.3

DND částice jsou k dispozici v podobě černého prášku bez chemických úprav. Detonovaný nanodiamant (vzniklý detonací TNT a hexogenu) se obecně skládá z diamantového jádra a obálky z grafitu a amorfního uhlíku. Od výrobce nejsou známy rozměry základních částic, ani přesné chemické složení prášku. A tak se pro stanovení jejich koncentrace může využít buď optický profilometr – Bruker Contour GT-X8, který je k dispozici v laboratoři ÚK, anebo elektronový mikroskop z ústavu materiálových věd VUT.

Metody optického profilometru pro stanovení velikosti částic jsou bezkontaktní a umožňují velmi přesné a rychlé měření topografie povrchu s přesností v nanometrech. U bezkontaktních optických metod se k měření využívá světla ze světelného zdroje, které prochází soustavou čoček a clon a následně se odráží od polopropustného zrcadla k děliči svazku [17].



**Obr. 3-11** Velikost jednotlivých DND částic (elektronový mikroskop)

Ukázalo se, že optický profilometr nemůže dostatečně zajistit určení požadovaných rozměrů, a tak se přistoupilo k variantě s elektronovým mikroskopem. Výsledky ukazují (obr. 3-11), že DND prášek obsahuje poměrně velké shluky částic o několika mikrometrech, nicméně se podařilo také odečíst hodnoty některých základních částic. Pohybují se okolo (10 až 20) nm, což je o něco více, než vyplývá z údajů získaných z rešerše. Otázkou ještě pak zůstává chování a stabilita DND prášku rozptýleného v oleji.



**Obr. 3-12** DND částice v oleji PAO 4  
(vpravo: po ultrazvukovém míchání – 30 minut, pokojová teplota)

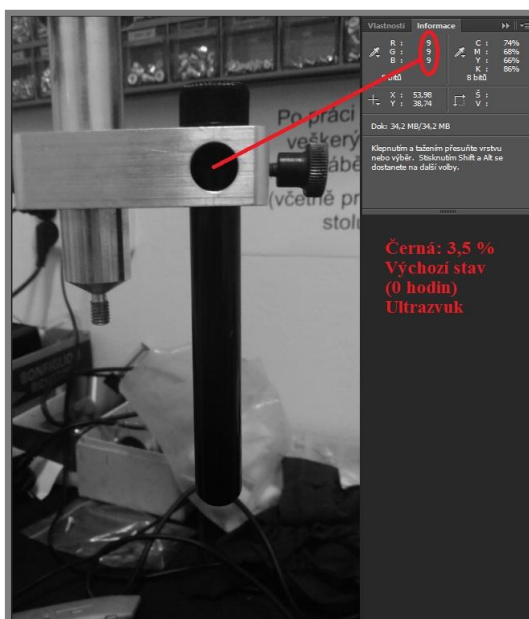


Obr. 3-13 Optický profilometr [17]

### 3.2.4 Sedimentační stabilita částic v oleji

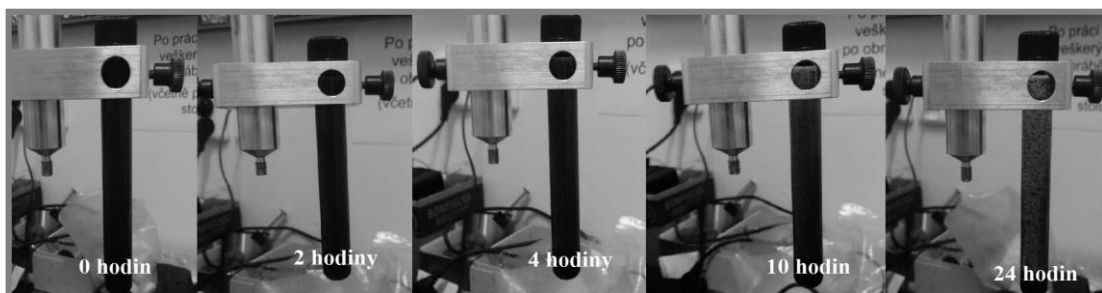
3.2.4

Sedimentace částic DND v oleji byla provedena optickou metodou. To znamená, že po určitý časový úsek docházelo k pořizování fotografií zkumavky, uchycené ve stojanu s olejem PAO 4 (průhledný, lepší viditelnost) a částicemi DND (v koncentraci 1 %). Snímky byly opatřovány při stejném osvětlení a po stejném ultrazvukovém míchání, které se využívalo při testování. Všechny fotky byly později převedeny do černobílých barev a v programu Adobe Photoshop odečteny hodnoty černé (bílé) barvy z modelu RGB (maximální intenzita černé barvy = R: 0, G: 0, B: 0) – obr. 3-14.



Obr. 3-14 Odečítání hodnoty černé barvy pro sedimentaci (Adobe Photoshop)





**Obr. 3-15** Optické pozorování sedimentace v průběhu času (snímky)

Výsledky jsou pak shrnuty v tabulce (tab. 3-4), kde byly zprůměrovány vždy 3 odečtené hodnoty. Vyplývá z nich, že v průběhu času dochází k postupnému a docela pravidelnému navyšování hodnot bílé barvy (klesání černé). Například po 12 hodinách optického pozorování dochází k výraznému poklesu černé barvy a je docela srovnatelný s údajem po 24 hodinách. Ale i hodnota pro hodině (2násobná) vypovídá o tom, že nastává poměrně brzký vznik usazenin ve spodní části zkumavky.

Koloidní stabilita nanodiamantů v oleji se zdá tedy velmi nestabilní a mělo by při následném testování docházet k pravidelně a opětovnému rozmíchání částic s oleje v ultrazvuku. Toto chování navíc může mít určitý vliv na účinek DND částic například při dlouhodobějším měření součinitele tření.

**Tab. 3-4** Optické pozorování sedimentace v průběhu času (hodnoty)

Čas	RGB (0 – 255)	% bílé
0 hodin (výchozí stav)	9	3,5
0 h, 30 min	13	5
1 h	18	7
1 h, 30 min	26	10,2
2 h	32	12,5
2 h, 30 min	34	13,3
3 h	41	16
4 h	47	18,4
5 h	49	19,2
8 h	60	23,5
12 h	73	28,6
24 h (konečný stav)	87	34,1

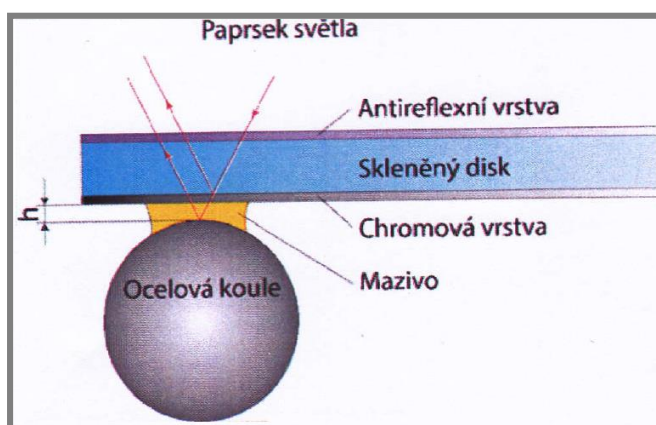
### 3.3 Experimentální metody

3.3

#### 3.3.1 Optické pozorování

3.3.1

Pro zaznamenání optického pozorování nanodiamantových částic v kontaktu je využito na zařízení EHD metody kolorimetrické interferometrie, která slouží také k určování tloušťky mazacího filmu. Tato metoda využívá interference světla. Skleněný disk má na straně kontaktu tenkou vrstvu chromu a na druhé antireflexní vrstvu a tvoří tak polopropustnou vrstvu. Světlo ze světelného zdroje dopadá kolmo na oblast kontaktu. Částečně se odráží na rozhraní chromové vrstvy a disku a dále posupující část světla se odráží od rozhraní mezi ocelovou kuličkou a mazacím filmem. Každý ze dvou svazků světla urazil jinou optickou vzdálenost a došlo k posuvu jeho fáze a tento posuv se ve výsledném obrazu projeví interferencí, neboli změnou intenzity barevného kanálu a po kalibraci lze konkrétní barvě přiřadit tloušťku vrstvy maziva. Výsledný obraz je snímán vysokorychlostní kamerou [12, 13].



Obr. 3-16 Princip interferometrie [14]

Pro vyhodnocení interferenčních obrazů (interferogramy) je k dispozici software ACHILES. K ovládání vysokorychlostní kamery slouží program PCC, který umožní nastavení, například počtu snímků za sekundu, rozlišení, nastavení barev a maximální expozičního času. Měření bude probíhat za čistého valení a za prokluzu. Důležité pak bude také nastavené optimální rychlosti pro pozorování, která se vypočítá z otáček pohonu. Předpokládá se, že by se měla pohybovat do 0,5 m/s.

#### 3.3.2 Stanovení tloušťky mazacího filmu (EHD, MTM)

3.3.2

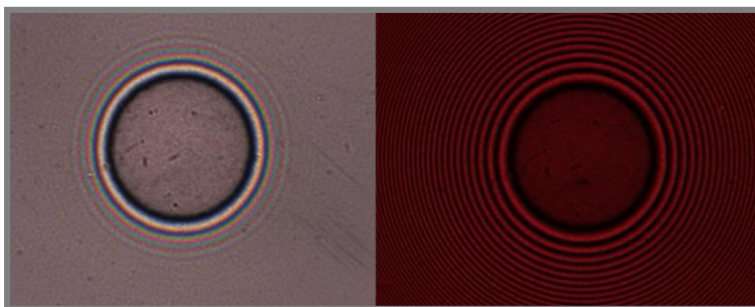
Před samotným měřením s nanodiamanty bylo však vhodné začít stanovením tloušťky mazacího filmu v závislosti na rychlosti pro lepší seznámení se s danou problematikou, s měřicím zařízením EHD a s odhadem toho, jaké přibližné tloušťky dosahují určité nastavené rychlosti otáčení. Výsledkem pak bylo porovnání numerického výpočtu (podle Hamrocka a Dowsona) a experimentu (tribologický simulátor).

Experimentální měření s EHD:

Nejdříve bylo potřeba chemicky očistit jednotlivé komponenty (kulička, disk), nastavit mikroskop (zaostření, umístit objektiv nad kuličku), zapnout světlo a jeho chlazení, nastavit clonu světelného zdroje (nastavení intenzity světla), hlídat teplotu v místnosti. Teplota by měla být přibližně (22 až 25) °C. zapnout frekvenční měniče pro pohon a řízení servomotorů, nalít olej do zásobníku pro brodění kuličky (přibližně 2 ml), zapnout a umístit vysokorychlostní kameru, připevnit ocelovou kuličku a nasadit na ni skleněný disk.

Po mechanickém nastavení měřicího zařízení přišla na řadu kalibrace v programu ACHILES, do kterého byly nahrány interferogramy z programu PCC, který ovládá vysokorychlostní kameru. Interferenční obrazce jsou následně převedeny do barevného modelu CIELAB, ve kterém jsou porovnány barvy s referenčním modelem (model, určený z kalibrace). Ten je získán z monochromatického a chromatického interferogramu statického Hertzova kontaktu (bez zatížení a rychlosti) a vzdálenosti povrchů (tloušťka mazací vrstvy) jsou přiřazeny jednotlivým barvám. Pomocí monochromatického interferogramu se stanoví geometrie a pomocí chromatického se přiřadí barva. Rozlišitelnost kolorimetrické interferometrie je 1 nm a rozsah tloušťky (1 až 800) nm [12, 13].

Experiment byl proveden pro čisté valení a byl zvolen typ oleje R834/80.



Obr. 3-17 Chromatický (vlevo) a monochromatický interferogram

Poté se již přistoupilo k samotnému měření. Hodnota otáček motoru byla nastavena a měněna pomocí frekvenčních měničů v programu ACONTROL od 10 do 120 otáček za minutu. A byla vždy odečtena při konkrétní rychlosti tloušťka mazacího filmu. Otáčky kuličky ( $u_k$ ) se určí z otáček motoru a jeho převodového poměru (v tomto případě 12):

$$u_k = \frac{u}{12}$$

kde:

$u_k$	(otáčky/min)	jsou otáčky kuličky
$u$	(otáčky/min)	- otáčky motoru

Výsledná rychlost (m/s) se stanoví ze vzorce:

$$v_k = \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{60000} \cdot u_k$$

kde:

$v_k$  (m/s) je rychlost kuličky  
 $r$  (m) - naměřený poloměr od středu kuličky ke středu disku  
 $u_k$  (ot./min) - otáčky kuličky

Hodnota prokluzu  $SSR$  (%) mezi pohybem kuličky a disku se pak vypočítá z rovnice:

$$SSR = \frac{2 \cdot (v_k - v_d)}{v_k + v_d} \cdot 100$$

kde:

$SSR$  (-) je hodnota prokluzu  
 $v_b$  (m/s) - rychlost valení kuličky  
 $v_d$  (m/s) - rychlost valení disku

Tab. 3-5 Naměřené hodnoty (EHD)

Motor $u$ (otáčky/min)	Kulička $u_k$ (otáčky/min)	Kulička $v_k$ (m/s)	Centrální tloušťka $h_c$ (nm)
10	0,8	0,005	32,4
20	1,6	0,011	46,5
30	2,5	0,017	62,6
40	3,3	0,022	69,2
50	4,2	0,028	88,1
60	5	0,034	93,2
70	5,8	0,040	103,8
80	6,7	0,045	116,7
90	7,5	0,051	128,5
100	8,3	0,057	132,8
110	9,2	0,062	138,9
120	10	0,068	154,2

Numerický výpočet s EHD:

Numerické hodnoty tloušťky mazacího filmu byly stanoveny pomocí Hamrock-Dowsonovi rovnice pro výpočet centrální tloušťky [20]:

$$H_c = 2,69 \cdot U^{0,67} \cdot W^{-0,067} \cdot G^{0,53} \cdot (1 - 0,61 \cdot e^{-0,73 \cdot k})$$

kde:

$H_c$	(mm)	je tloušťka mazacího filmu
$U$	(-)	- bezrozměrný parametr rychlosti
$W$	(-)	- bezrozměrný parametr zatížení
$G$	(-)	- bezrozměrný parametr materiálu
$k$	(-)	- parametr elipticity

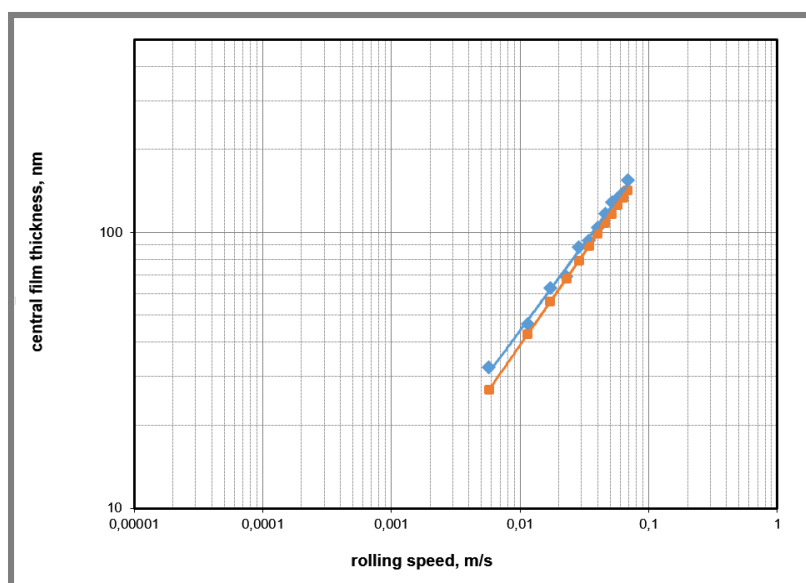
K vyjádření jednotlivých bezrozměrných parametrů bylo nutné:

Tab. 3-6 Hodnoty potřebné pro numerický výpočet (EHD)

<b>Průměr kuličky</b>	$d_k = 0,025\ 4\ \text{m}$
<b>Průměr disku</b>	$d_d = 0,131\ \text{m}$
<b>Modul pružnosti disku (sklo)</b>	$E_1 = 81\ 000\ 000\ 000\ \text{Pa}$
<b>Modul pružnosti kuličky (ocel)</b>	$E_2 = 210\ 000\ 000\ 000\ \text{Pa}$
<b>Poissonova konstanta disku</b>	$\mu_1 = 0,208$
<b>Poissonova konstanta kuličky</b>	$\mu_2 = 0,3$
<b>Redukovaný modul pružnosti</b>	$E' = 1,238\ 78 \cdot 10^{11}\ \text{Pa}$
<b>Zatížení</b>	$F = 26,28\ \text{N}$
<b>Poloměr křivosti kulička</b>	$r_x = 0,012\ 7\ \text{m}$
<b>Poloměr křivosti kulička</b>	$r_x = 0,012\ 7\ \text{m}$
<b>Redukovaný poloměr ve směru x třecích povrchů</b>	$R_x = 0,0127\ \text{m}$
<b>Viskozitně teplotní koeficient</b>	$\alpha = 0,000\ 000\ 022\ \text{Pa}$
<b>Dynamická viskozita oleje (25 °C)</b>	$\eta = 0,176\ 7\ \text{Pa} \cdot \text{s}$
<b>Index lomu oleje</b>	$n = 1,495$
<b>Parametr elipticity</b>	$k = 1$

Tab. 3-7 Spočítané hodnoty (EHD)

Motor $u$ (otáčky/min)	Kulička $u_k$ (otáčky/min)	Kulička $v_k$ (m/s)	Centrální tloušťka $h_c$ (nm)
10	0,8	0,005	26,8
20	1,6	0,011	42,6
30	2,5	0,017	55,9
40	3,3	0,022	67,8
50	4,2	0,028	78,8
60	5	0,034	89,1
70	5,8	0,040	98,7
80	6,7	0,045	107,9
90	7,5	0,051	116,8
100	8,3	0,057	125,4
110	9,2	0,062	133,6
120	10	0,068	141,7



Obr. 3-18 Srovnání numerického výpočtu a experimentálního měření (modré – numerické hodnoty, oranžové – experimentální hodnoty) - EHD

Numerický výpočet s MTM:

V případě MTM simulátoru bylo nutné při numerických výpočtech některé konstanty a hodnoty oproti EHD upravit tak, aby odpovídali potřebným parametrům zařízení. Všechny použité hodnoty jsou následně shrnuté v tabulce 3-8 a spočítané výsledky uvedeny v tabulce 3-9.

Tab. 3-8 Hodnoty potřebné pro numerický výpočet (MTM)

<b>Průměr kuličky</b>	$d_k = 0,019\ 05\ \text{m}$
<b>Průměr disku</b>	$d_d = 0,046\ \text{m}$
<b>Modul pružnosti disku (ocel)</b>	$E_1 = 210\ 000\ 000\ 000\ \text{Pa}$
<b>Modul pružnosti kuličky (ocel)</b>	$E_2 = 210\ 000\ 000\ 000\ \text{Pa}$
<b>Poissonova konstanta disku</b>	$\mu_1 = 0,3$
<b>Poissonova konstanta kuličky</b>	$\mu_2 = 0,3$
<b>Redukovaný modul pružnosti</b>	$E' = 2,307\ 69 \cdot 10^{11}\ \text{Pa}$
<b>Zatížení</b>	$F = 26\ \text{N}$
<b>Poloměr křivosti kulička</b>	$r_x = 0,009\ 5\ \text{m}$
<b>Poloměr křivosti kulička</b>	$r_x = 0,009\ 5\ \text{m}$
<b>Redukovaný poloměr ve směru x třecích povrchů</b>	$R_x = 0,009\ 5\ \text{m}$
<b>Viskozitně teplotní koeficient</b>	$\alpha = 0,000\ 000\ 022\ \text{Pa}$
<b>Dynamická viskozita oleje (25 °C)</b>	$\eta = 0,176\ 7\ \text{Pa} \cdot \text{s}$
<b>Index lomu oleje</b>	$n = 1,495$
<b>Parametr elipticity</b>	$k = 1$

Tab. 3-9 Spočítané hodnoty (MTM)

<b>Kulička <math>v_k\ (\text{m/s})</math></b>	<b>Centrální tloušťka <math>h_c\ (\text{nm})</math></b>
0,014	<b>34,1</b>
0,028	<b>41,3</b>
0,042	<b>47,9</b>
0,056	<b>54,1</b>
0,070	<b>60,0</b>
0,085	<b>65,7</b>
0,099	<b>71,0</b>
0,141	<b>76,2</b>
0,283	<b>159,2</b>
0,354	<b>224,1</b>
0,425	<b>307,1</b>
0,495	<b>402,9</b>

## 3.3.3 Stanovení součinitele tření

3.3.3

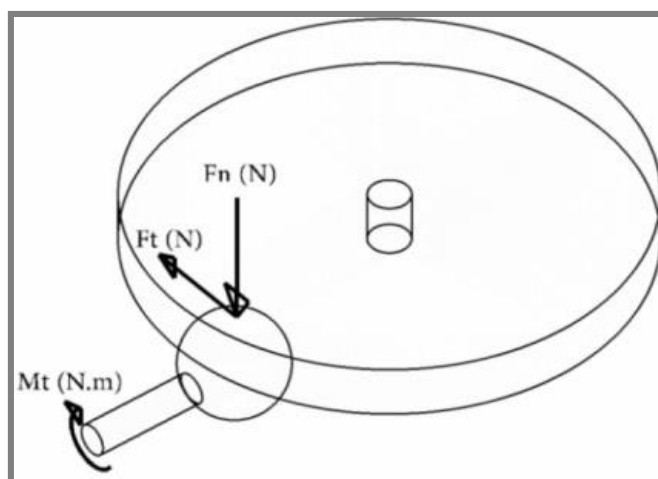
Měření součinitele tření závisí na určení velikosti třecích sil v kontaktu mezi otáčejícím se diskem a kuličkou. V případě EHD simulátoru pomocí snímače momentu síly a u Mini Traction Machine za pomoci snímače třecí síly. Obr. 3-19 ukazuje schematické znázornění sil v kontaktu. Měření krouticího momentu nebo třecí síly pomocí senzoru umožňuje poté výpočet součinitele tření podle rovnic [19]:

$$M_t = F_t \cdot \frac{d}{2}$$

$$f = \frac{F_t}{F_N} = \frac{2 \cdot M_t}{d \cdot F_N}$$

kde:

$M_t$	(N·m)	je krouticí moment
$F_t$	(N)	- třecí síla
$d_k$	(m)	- průměr kuličky
$F_N$	(N)	- zatížení kuličky
$f$	(-)	- součinitel tření



Obr. 3-19 Síly, působící na disk a kuličku [19]



## 4 VÝSLEDKY

---

Testy součinitele tření v závislosti na čase jsou rozděleny do několika kategorií: krátkodobé s hladkým povrchem (do 1 hodiny), krátkodobé s upraveným povrchem (mikrovrtisky) a dlouhodobé s hladkým povrchem (7 hodin).

Krátkodobé testování bylo prováděno s částicemi DND a bez těchto přísad se dvěma disky a kuličkami zvlášť, aby se následně dalo na profilometru určit jejich opotřebení. Dlouhodobé testy pak na stejném disku a kuličce, aby byly zachovány co možná totožné podmínky měření. Měřicí součásti (disk i kulička) byly před každým měřením vyčištěny v Acetonu, olej s DND částicemi připraven v požadované koncentraci a rozptýlen v ultrazvuku. Všechny testy tření proběhly na zařízení MTM, optické snímky byly určeny z EHD simulátoru a opotřebení disků na optickém mikroskopu a profilometru. Na simulátoru bylo provedeno více testů, než je uvedeno v grafech, ať už ověřovacího nebo zkušebního typu.

### 4.1 Krátkodobé testy (hladký povrch)

---

Krátkodobé testy byly měřeny při teplotě v místnosti 23 °C, pro samotný olej R834/80 (referenční hodnota) a olej R834/80 s DND přísadami (různé koncentrace). Hledaly se ideální měřicí podmínky pro následné provedení dlouhodobějších testů.

Měnil se prokluz mezi pohybem kuličky a disku, dále rychlost při zachování stejného prokluzu (50 %), měnilo se množství oleje při testování (hladovění), hodnotila se změna prokluzu při nižší rychlosti (10 mm/s) a změna zatížení (26 a 40) N.

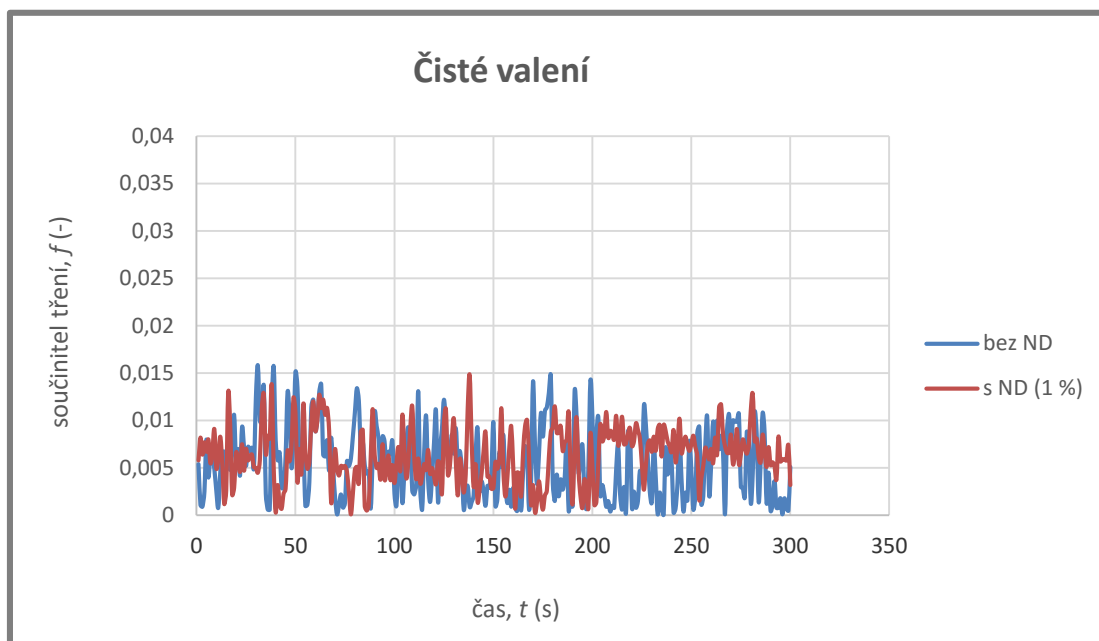
#### 4.1.1 Změna prokluzu, rychlost 50 mm/s (5 minut)

---

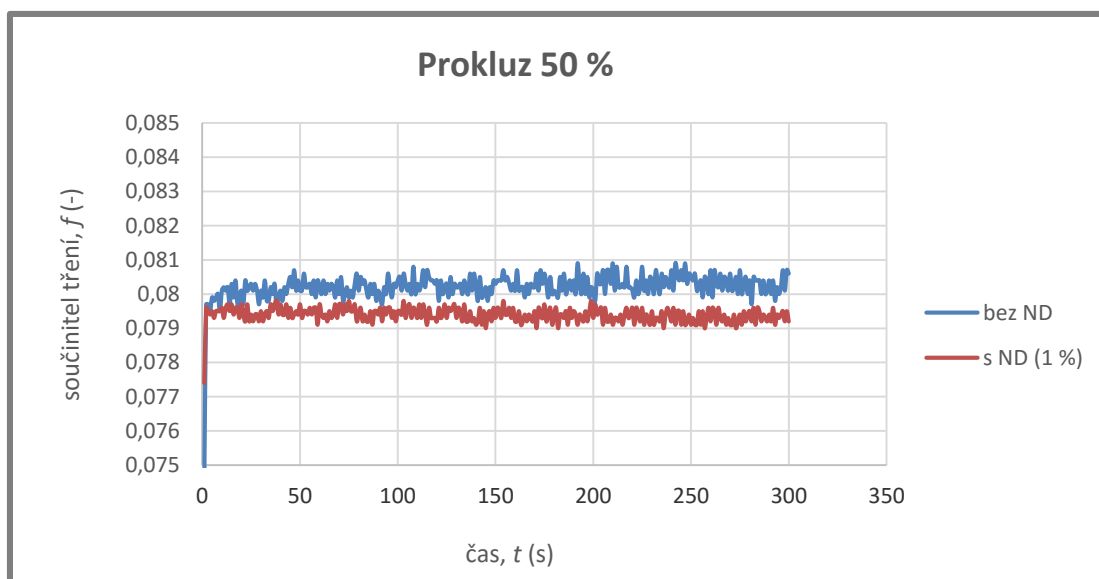
Pro úvodní krátké testy (s 1 % DND), zaměřené na změnu prokluzu, byla zvolena počáteční rychlost 100 mm/s. Z důvodu, že se ještě dále budou zkoumat vyšší a nižší rychlosti. Podobně jako ještě nižší koncentraci nanodiamantů v mazivu.

Ukázalo se, že čisté valení se v průběhu testování na zařízení MTM měřilo poměrně problematicky. Docházelo k příliš velkým odchylkám mezi naměřenými daty – kolísání hodnot (obr. 4-1), a tak bylo přistoupeno při dalších měřeních pouze k testům s nastaveným prokluzem.

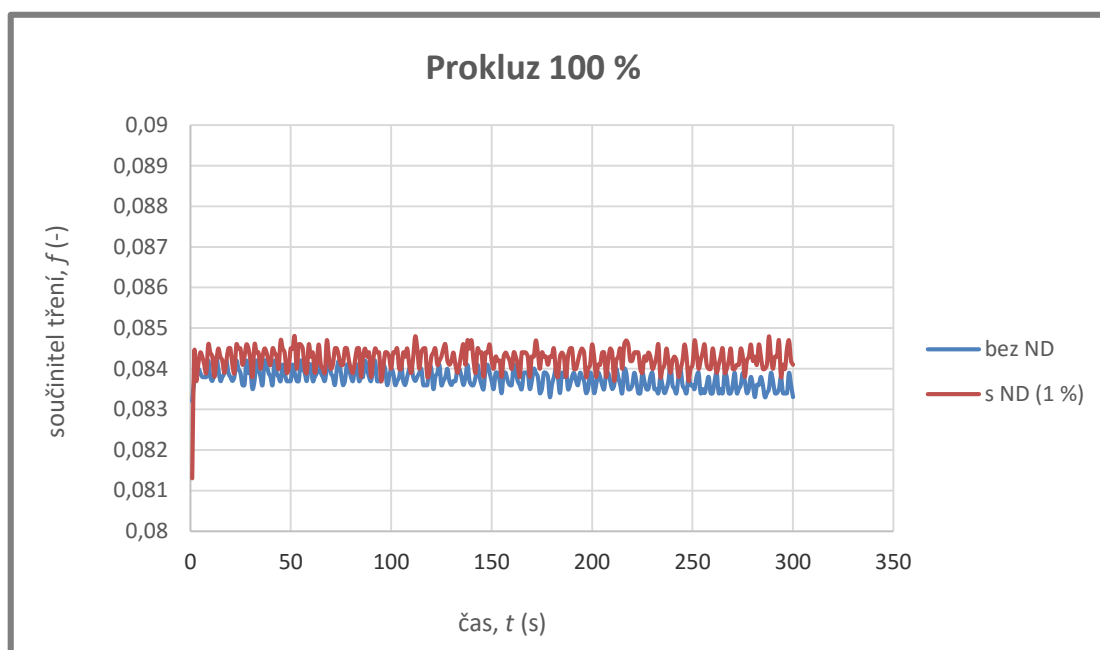
Co se týká hodnoty samotného prokluzu, tak z experimentů vyplývá, že při dané rychlosti nemá až takový vliv na samotné výsledky, všechny křivky se zdají být víceméně totožné. Největší pozitivní rozdíl u součinitele tření mezi samotným olejem a olejem s DND částicemi byl nicméně určen při prokluzu 50 %, jednalo se ale pouze o změnu v řádu jednotek tisícín (obr. 4-2).



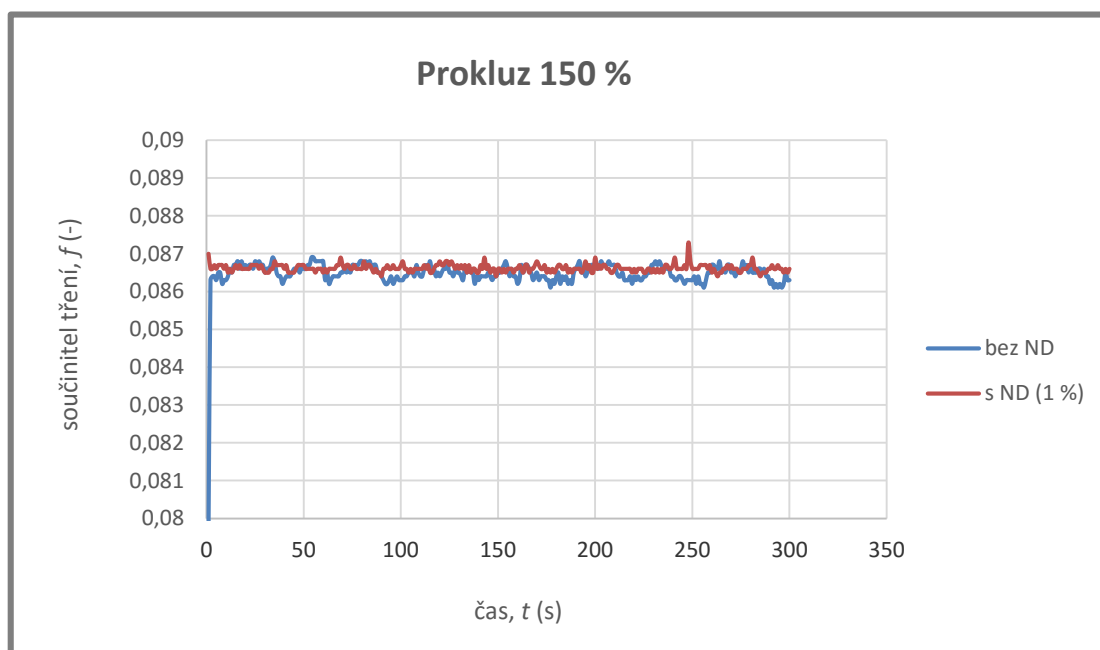
**Obr. 4-1** Součinitel tření na čase (čisté valení, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)



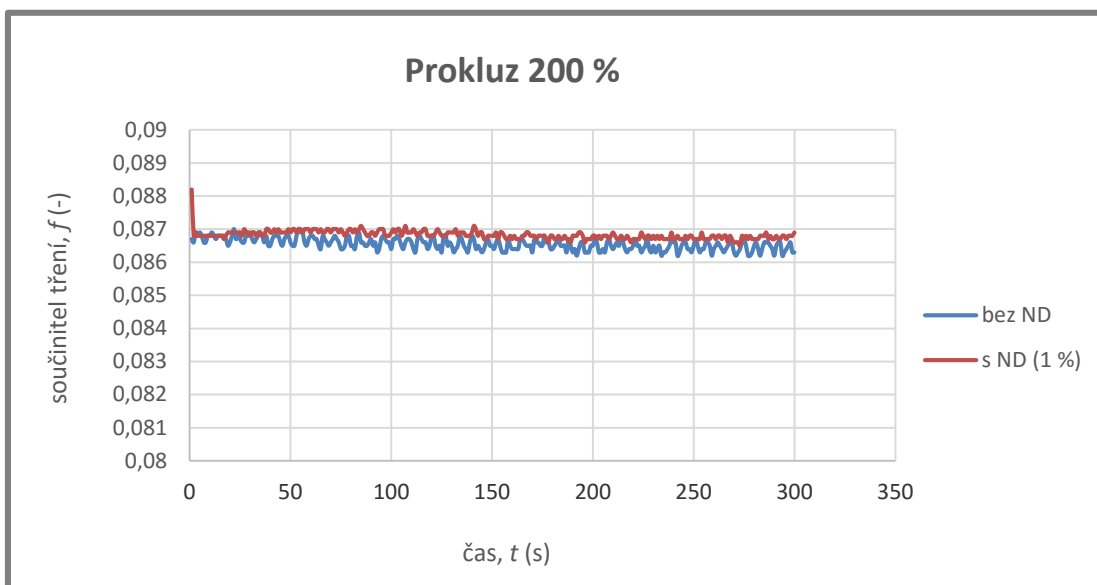
**Obr. 4-2** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)



**Obr. 4-3** Součinitel tření na čase (prokluz 100 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)

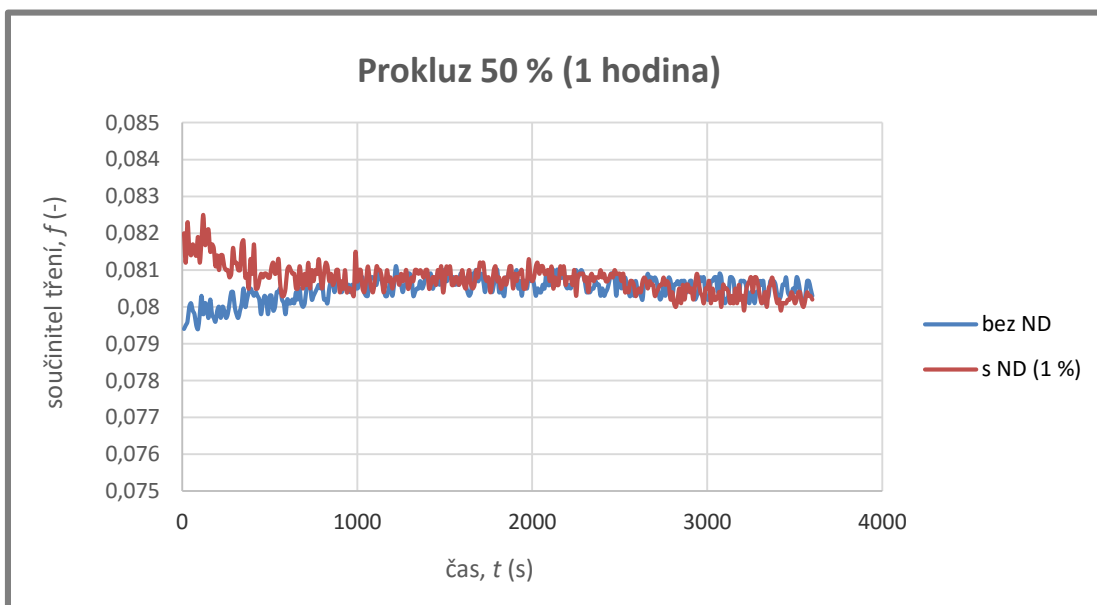


**Obr. 4-4** Součinitel tření na čase (prokluz 150 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)



Obr. 4-5 Součinitel tření na čase (prokluz 200 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)

U prokluzu 50 % byl pak následně proveden i hodinový test, ve kterém se pozorovalo, zda bude mít křivka oleje s DND přísadami nějaký snižující se trend. Nic takového se však při měření neukázalo (obr. 4-6).

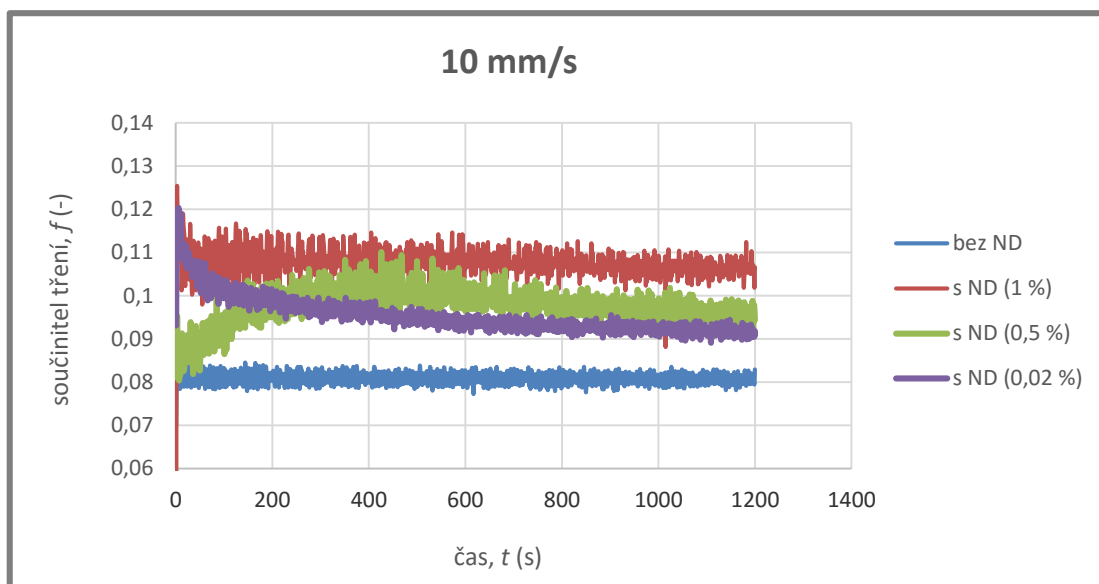


Obr. 4-6 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 1 hodina)

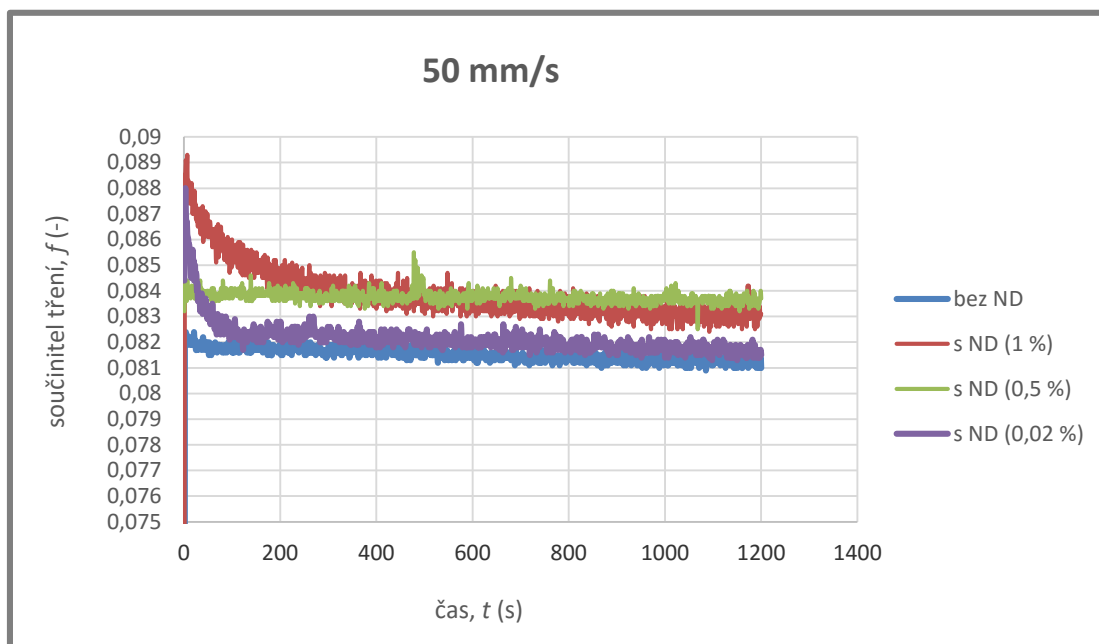
#### 4.1.2 Změna rychlosti, prokluz 50 %

V další fázi zůstal prokluz nastavený na 50 % a zkoumal se vliv změny rychlosti na součinitel tření. Vše bylo testováno pro různé koncentrace DND částic v oleji (smícháno v požadovaných poměrech). Nejnižší rychlost je na MTM možná zvolit při daném prokluzu na 10 mm/s. Tato rychlost by měla odpovídat tloušťce filmu podobné tomu, jaká je velikost nejmenších shluků DND částic naměřenými elektronovým mikroskopem – (10 až 20) nm.

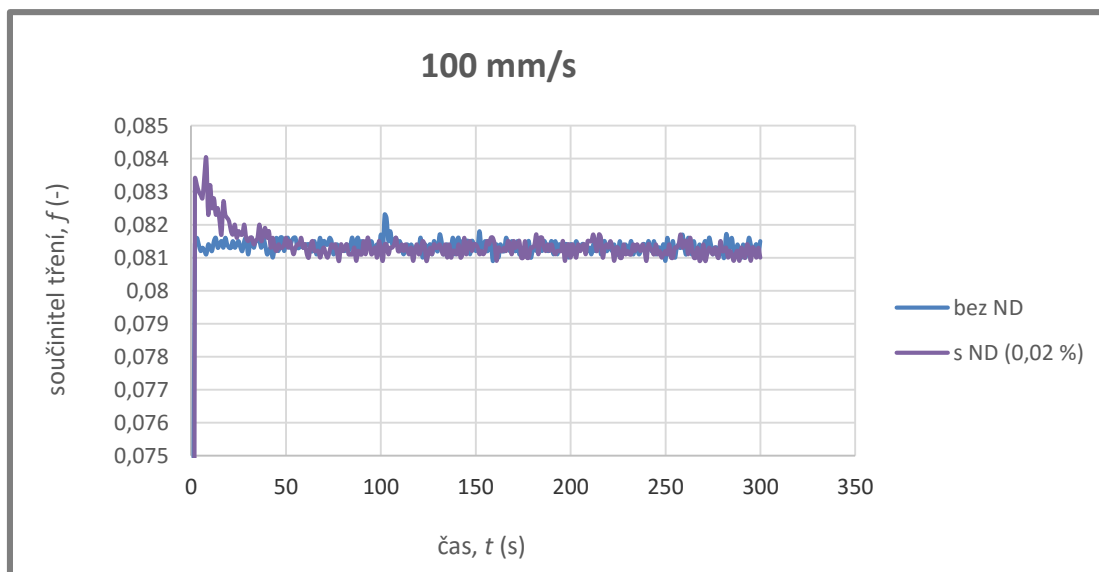
Ukázalo se, že při rychlosti od 10 do 50 mm/s mají DND negativní vliv na součinitel tření, protože pro všechny koncentrace platí, že výsledné křivky jsou umístěny nad referenční hodnotou (obr. 4-7). Při těchto testech bylo dále pozorováno, že součinitel tření se s nižší koncentrací DND snižuje, ale stále je vyšší než pro samotný čistý olej.



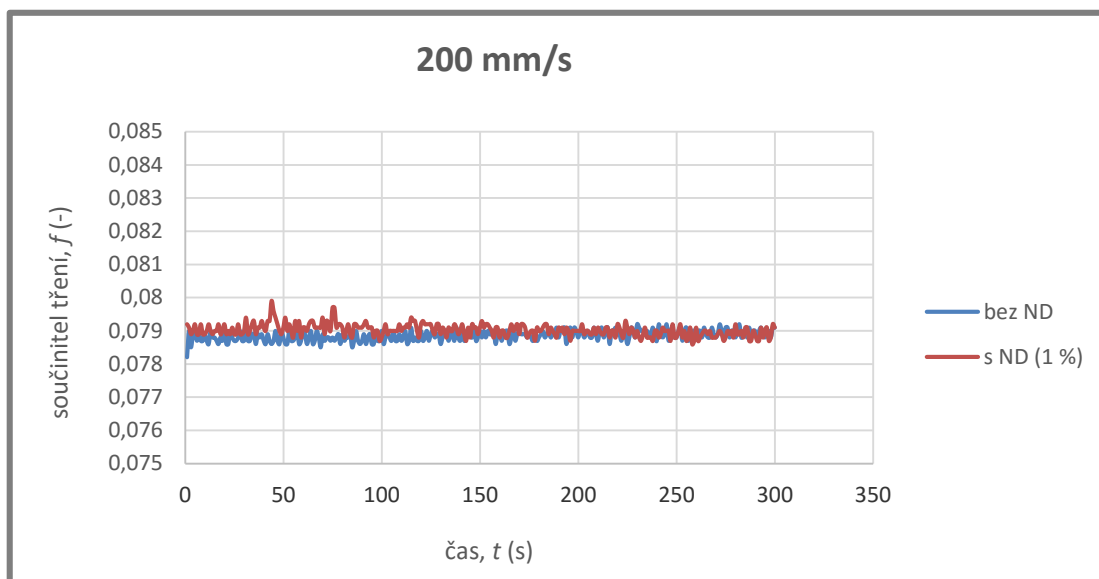
Obr. 4-7 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 20 minut)



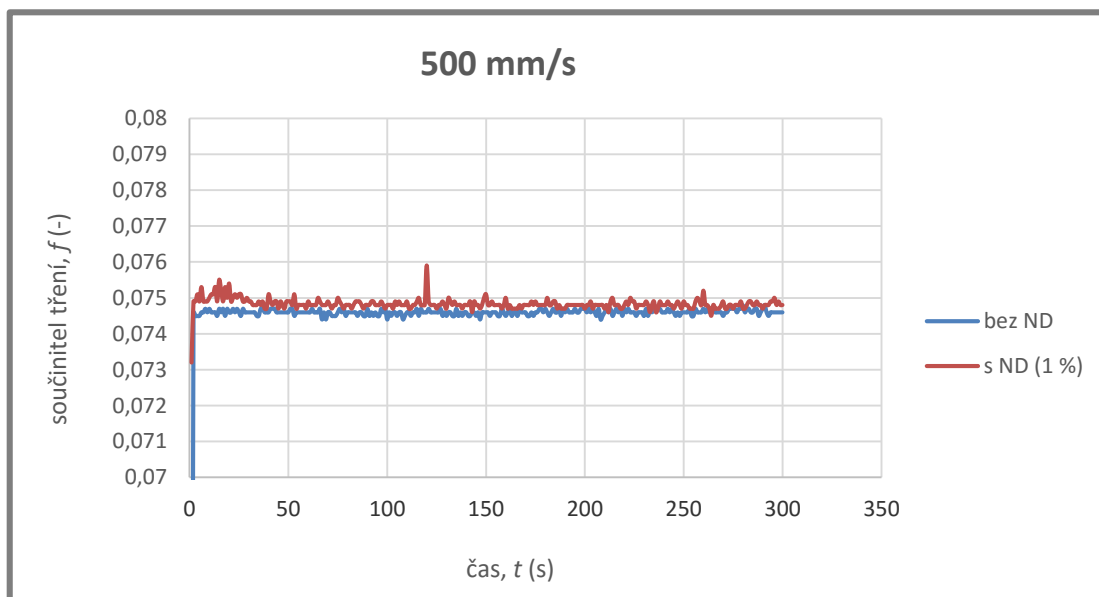
**Obr. 4-8** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 50 mm/s, 20 minut)



**Obr. 4-9** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)



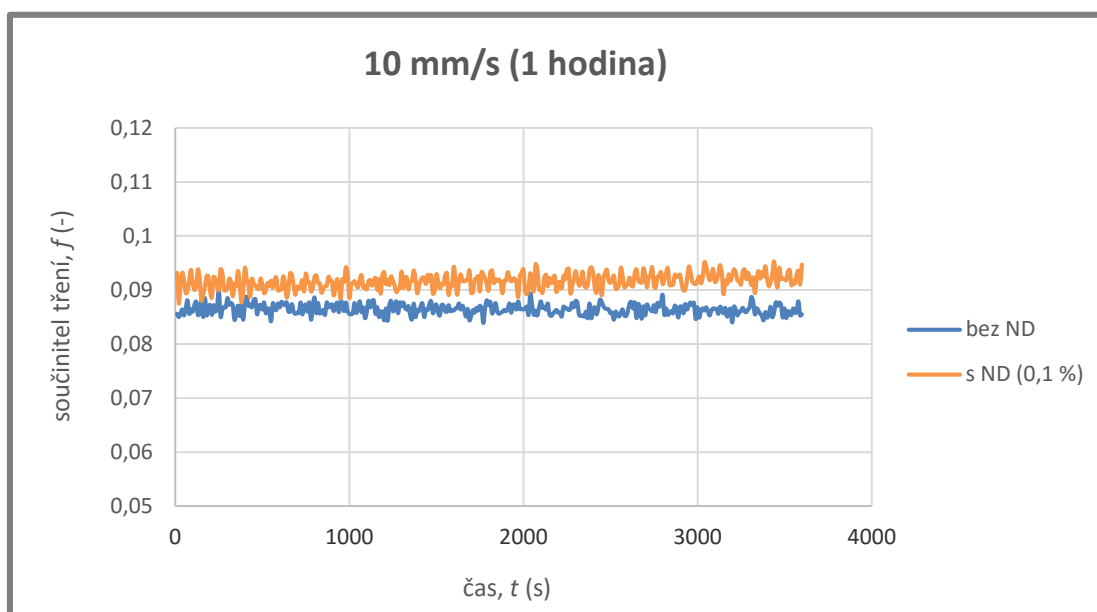
Obr. 4-10 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 200 mm/s, 5 minut)



Obr. 4-11 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 500 mm/s, 5 minut)

Opět proběhl následně hodinový test pro rychlost 10 mm/s a prokluz 50 %, ale znovu nebyl u výsledků oleje s DND zjištěn žádný sestupný trend (obr. 4-12).





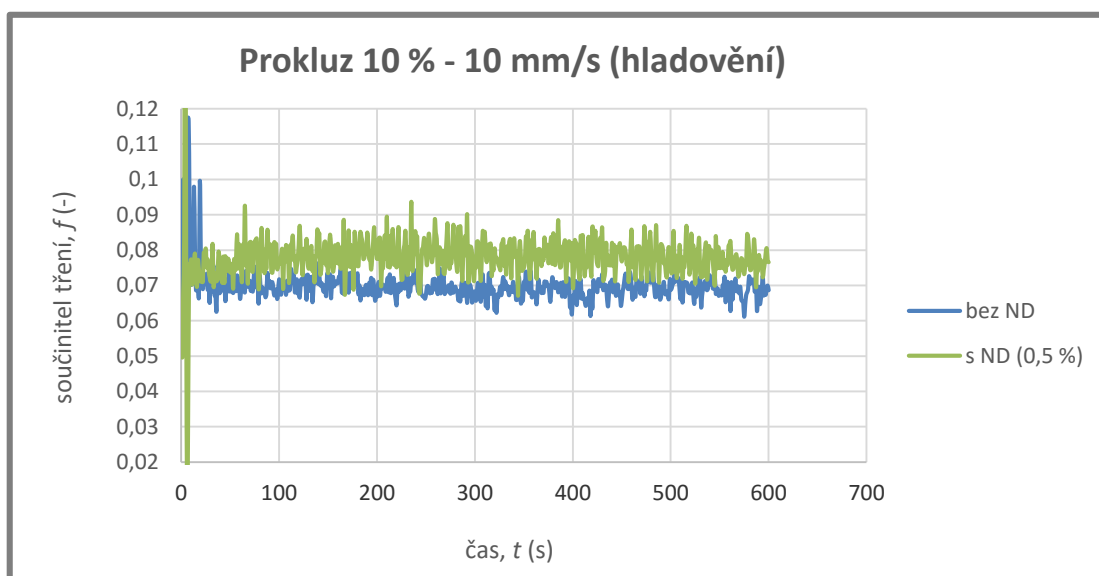
**Obr. 4-12** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 1 hodina)

#### 4.1.3 Hladovění

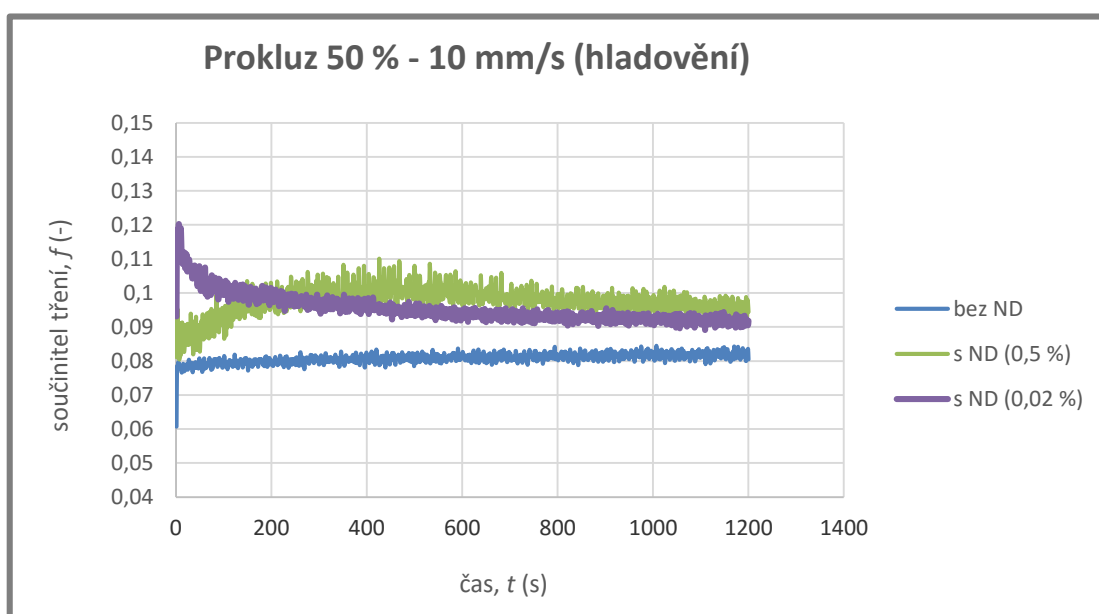
4.1.3

Pro další testování bylo zvoleno hladovění, a tedy se snížení objemu maziva přítomného v kontaktu (přibližně jedna kapka). Měly se tak ještě více simulovat rozběhové podmínky strojů (smíšené mazání). V tomto případě se jednalo o nižší rychlosti a opět různé koncentrace pro různé podmínky měření. Zvolené nižší rychlosti pro zabránění velkému opotřebení používaných ocelových kuliček a disků.

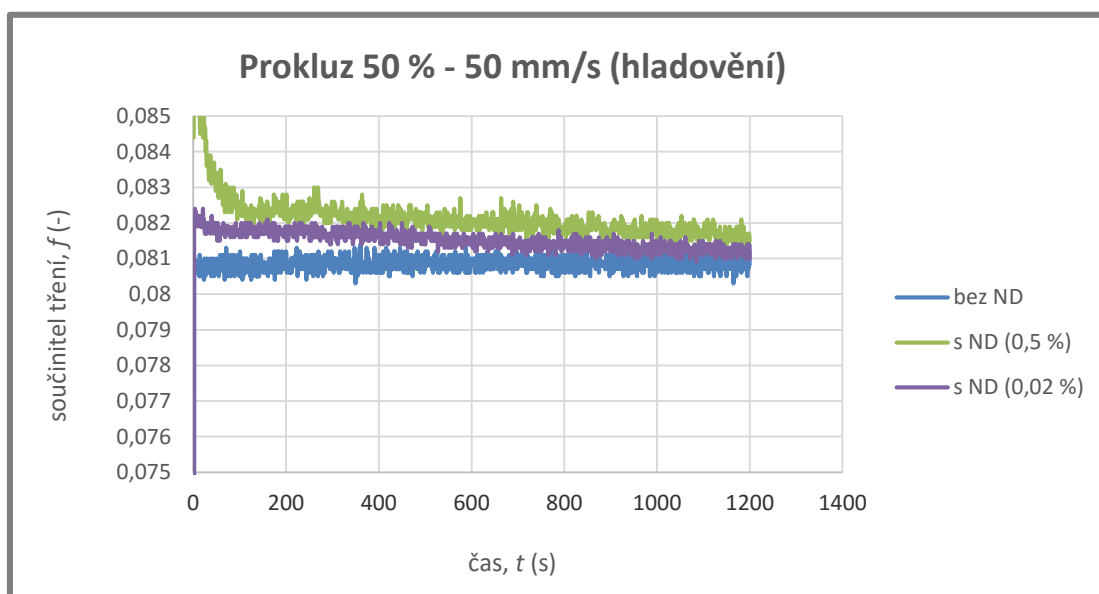
Hladověním se opět ověřilo, že čím nižší koncentrace DND, tím se nepatrně snižuje součinitel tření, avšak je stále o něco vyšší, než v případě samotného oleje. U rychlosti 50 mm/s pak nebyl pozorován téměř žádný rozdíl u obou typů naměřených hodnot (obr. 4-15).



**Obr. 4-13** Součinitel tření na čase (prokluz 10 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 10 minut, hladovění)



**Obr. 4-14** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 20 minut, hladovění)



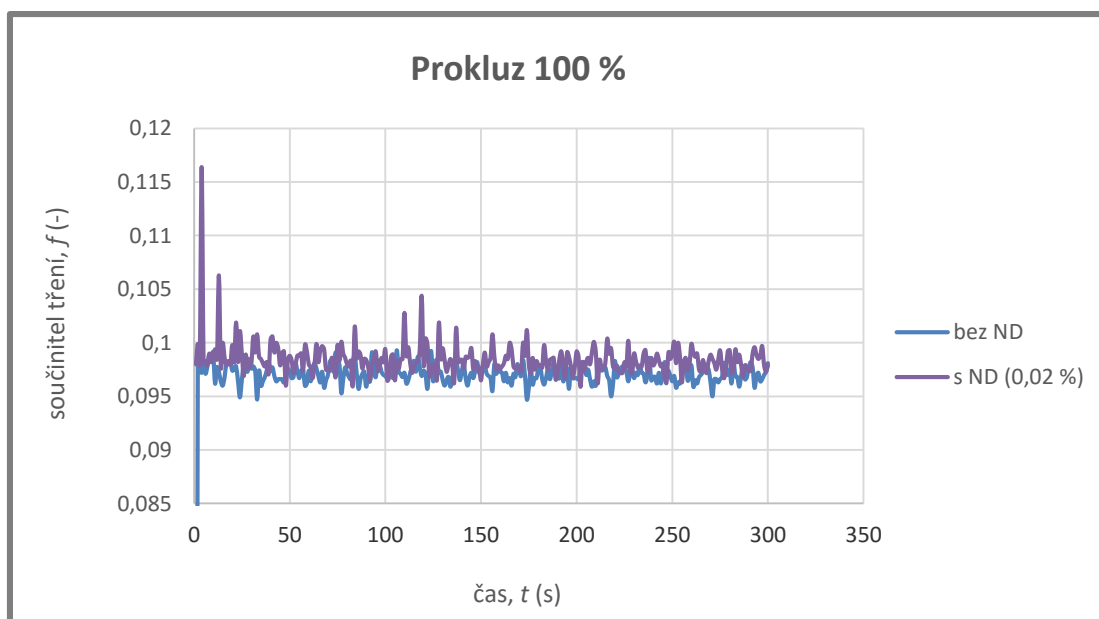
**Obr. 4-15** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 50 mm/s, 20 minut, hladovění)

#### 4.1.4 Změna prokluzu, rychlost 10 mm/s

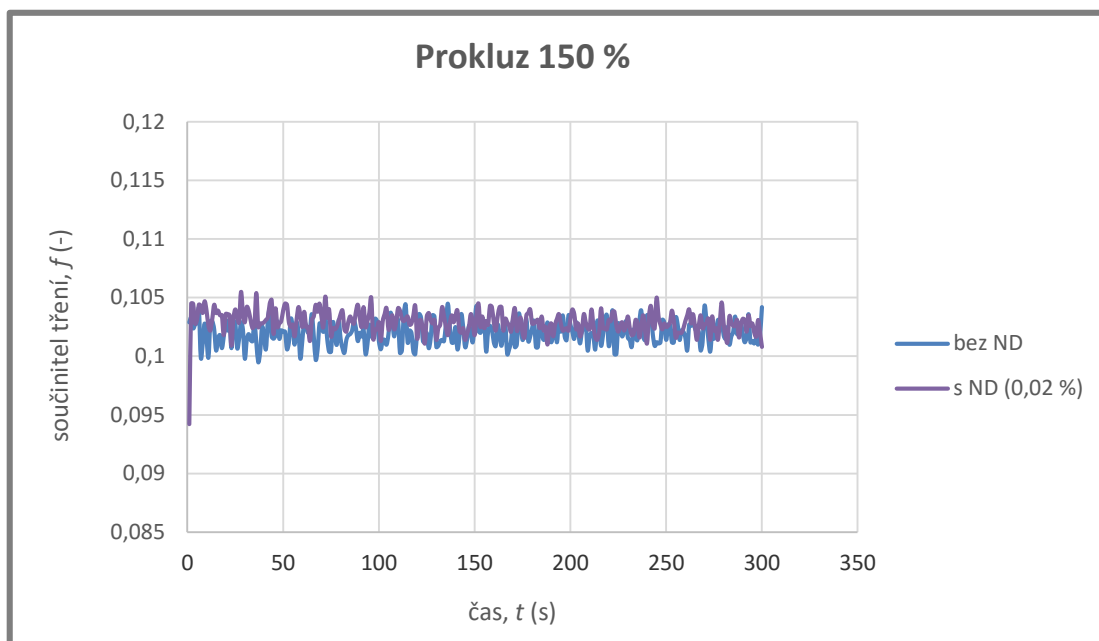
4.1.4

V úvodním měření byl prokluz zkoumán pouze pro rychlosti 100 mm/s, tedy z toho vyplývající poměrně velká tloušťka mazacího filmu – 100 nm. Přistoupilo se poté tedy ještě ke změně prokluzu – 100, 150 a 200 % – při nižší rychlosti (10 mm/s) a také při nižší koncentraci DND částic v oleji.

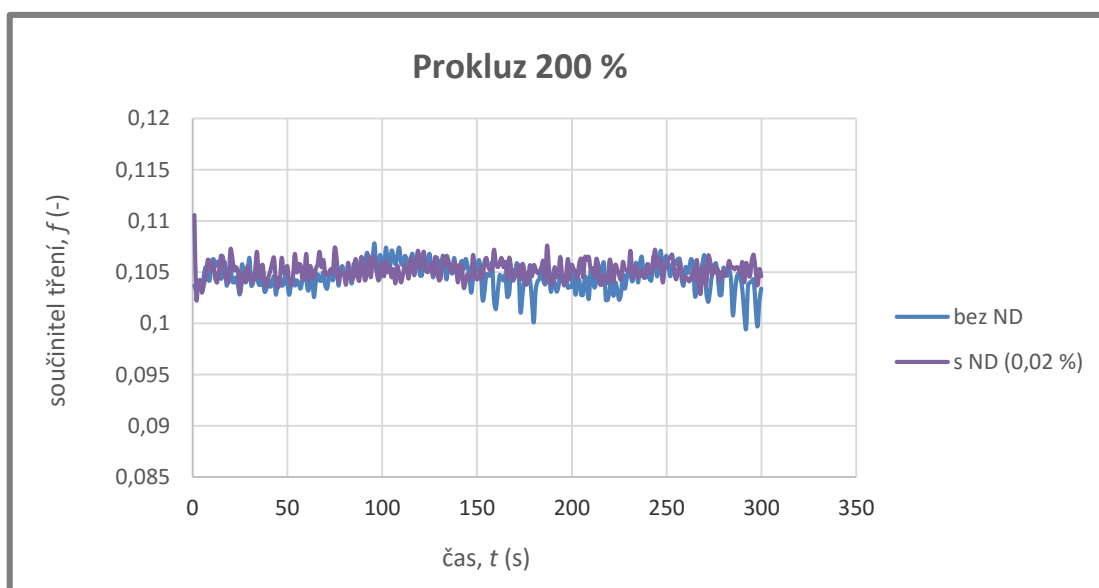
Žádné výrazné rozdíly však nebyly zaznamenány. Křivky součinitele tření na čase se v tomto případě ukázaly téměř totožné.



**Obr. 4-16** Součinitel tření na čase (prokluz 100 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 5 minut)



Obr. 4-17 Součinitel tření na čase (prokluz 150 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 5 minut)

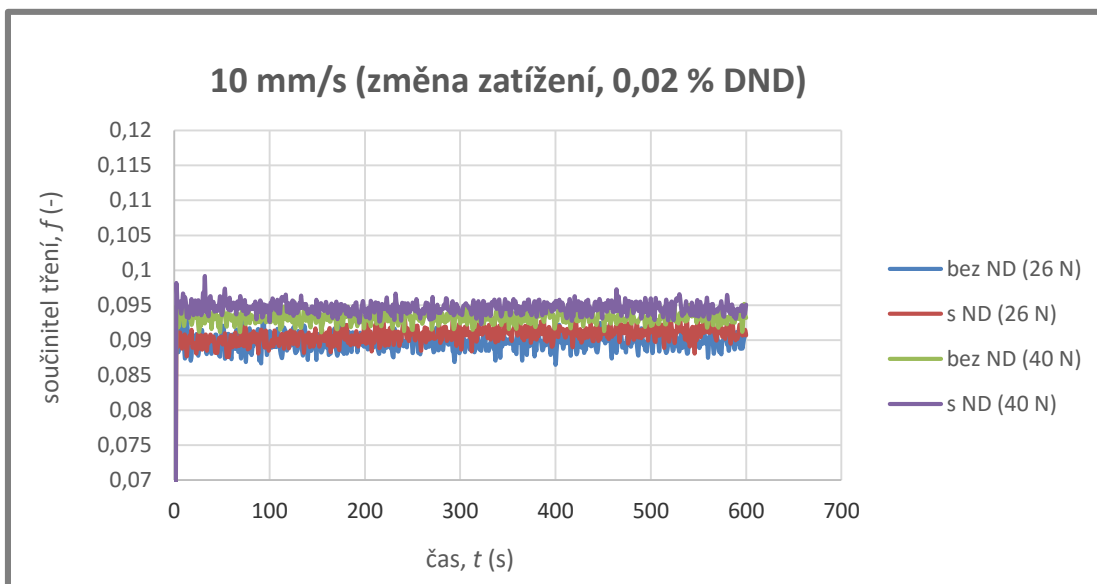


Obr. 4-18 Součinitel tření na čase (prokluz 200 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 5 minut)

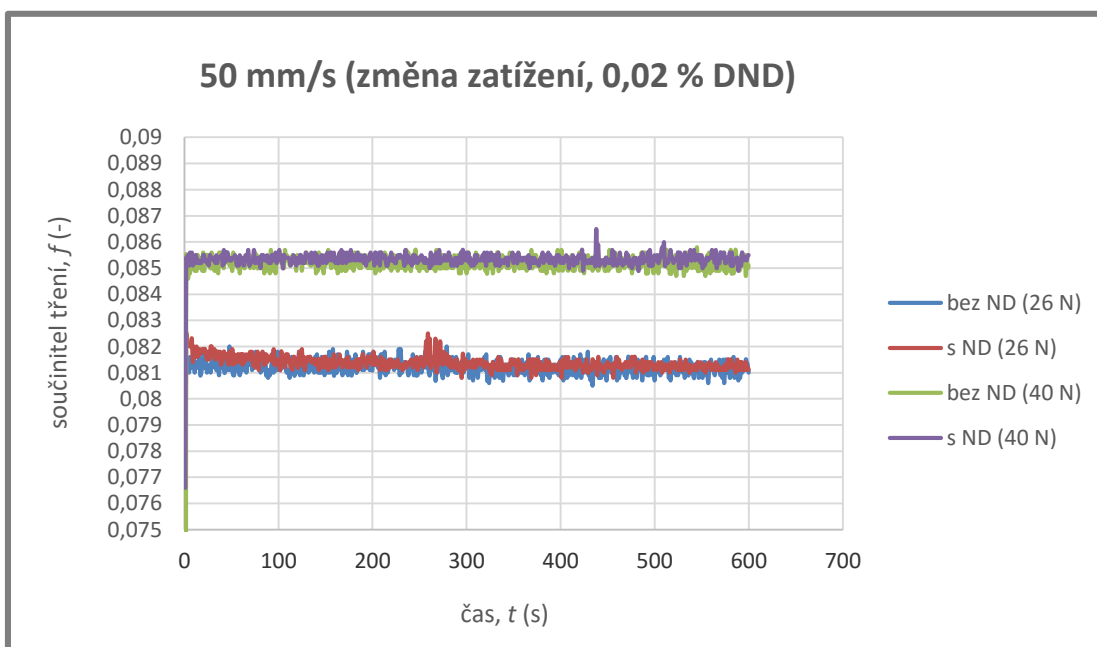
#### 4.1.5 Změna zatížení, prokluz 50 %

Poslední ověření při krátkodobých testech proběhlo při změně zatížení, kdy bylo kromě původního (26 N) nastaveno ještě téměř 2násobné (40 N). Experimenty byly provedeny pro prokluz 50 % a rychlost 10 a 50 mm/s.

Co se týká výsledků, tak křivky s větším zatížením (40 N) měly také vyšší součinitel tření, tedy nepatrně odskočený od nižšího zatížení (26 N). V otázce srovnání u jednotlivých zatížení pak nedocházelo k žádným výraznějším odchylkám mezi naměřenými daty.



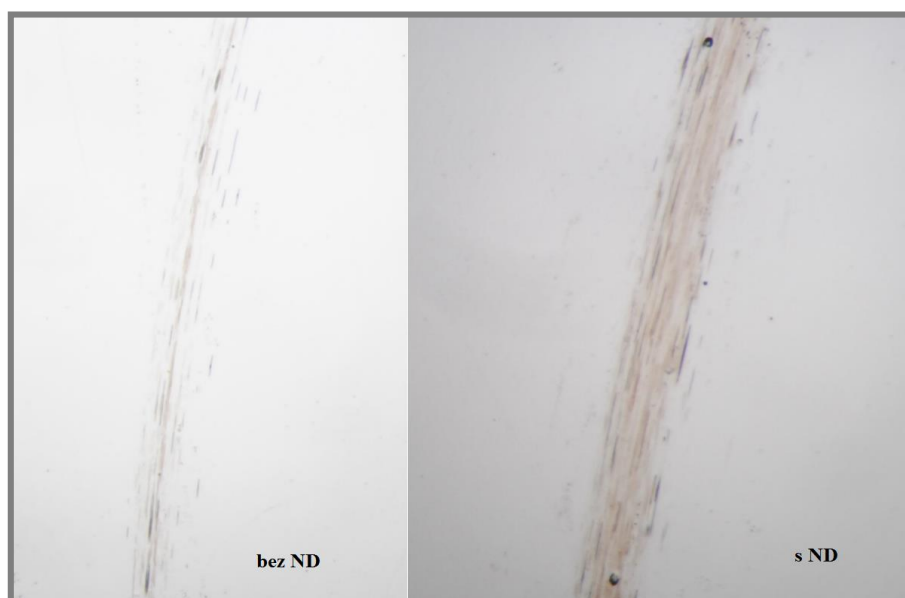
**Obr. 4-19** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 a 40 N, 10 mm/s, 20 minut)



**Obr. 4-20** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 a 40 N, 50 mm/s, 20 minut)

## 4.2 Opotřebení disků

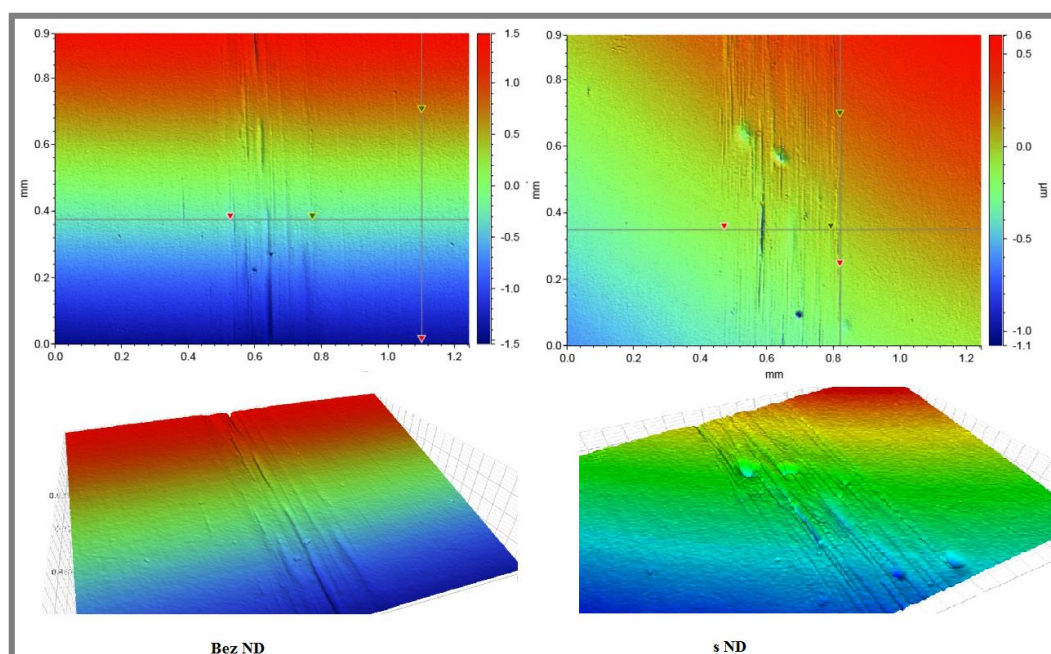
Po stejném počtu krátkodobých testů došlo ke zkontrolování opotřebení disků se samotným olejem a olejem s nanodiamanty. Už na první pohled ze snímků optického mikroskopu (obr. 4-21) bylo evidentní, že povrchy byly viditelně rozdílné a tedy i různě opotřebené.



Obr. 4-21 Opotřebení disků po krátkodobých testech (mikroskop)

Z profilometru pak vyplývá, že povrch disku pro testování se samotným olejem byl hladší. Naopak povrch s DND částicemi více opotřebený, s vyšší drsností (tab. 4-1) a s tím souvisejícím větším úbytkem materiálu. Navíc také obsahoval v místě kontaktu s ocelovou kuličkou určité mikrovrtisky (průměr  $46\text{ }\mu\text{m}$  a hloubka  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ ) – obr. 4-22. Tyto mikrovrtisky jsou pravděpodobně způsobeny většími shluky částic DND přítomnými v daném mazivu.

Drsnost povrchu byla zprůměrována ze tří naměřených hodnot z dvou pořízených snímků pro každý disk.



Obr. 4-22 Opotřebení disků po krátkodobých testech (profilometr)

Tab. 4-1 Drsnost povrchu disků po krátkodobém testování

Drsnost povrchu $R_a$ (olej R834/80)	Referenční povrch ( $\mu\text{m}$ )	Opotřeбенý povrch ( $\mu\text{m}$ )
s DND	0,003	<b>0,022</b>
bez DND	0,003	<b>0,013</b>

### 4.3 Krátkodobé testy (povrch s mikrovrtisky)

4.3

Po naměření hodnot pro hladký povrch se přešlo na povrch cíleně upravený, na kterém byly vytvořeny mikrovrtisky po celém obvodu kuličky v místě kontaktu s diskem. Testování proběhlo pro menší rychlost, kde se předpokládalo možné vyplňování uměle vytvořených mikrovrtisků částicemi nanodiamantu. Provedly se testy pro rychlost 10 mm/s a prokluz 50 %, kdy se ověřovaly varianty pro větší a menší (hladovění) množství přítomného maziva a různé koncentrace DND.

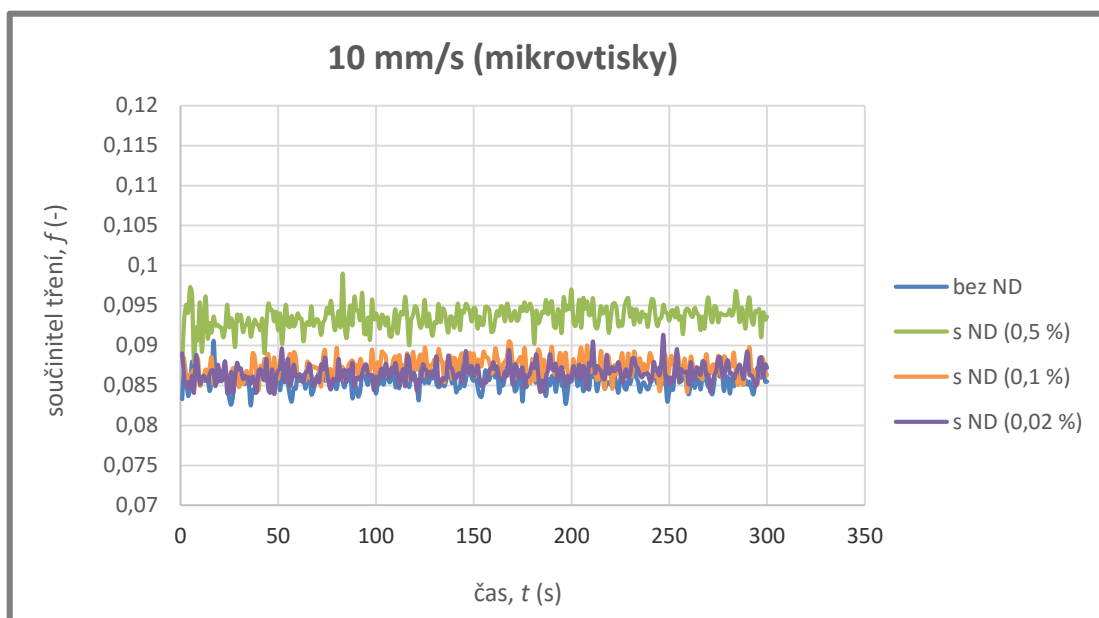
Ze srovnání hladkého a upraveného povrchu je zřejmé, že mikrovrtisky způsobily určité snížení součinitele tření u oleje s nanočásticemi při nastavení stejného prokluzu a stejné rychlosti. Nicméně žádný pozitivní účinek vůči čistému oleji zde není viditelný.

Součinitel tření u obou testů s mikrovrtisky byl pro samotné mazivo a mazivo s částicemi téměř totožný (s výjimkou koncentrace 0,5 % DND). U hladovění byly

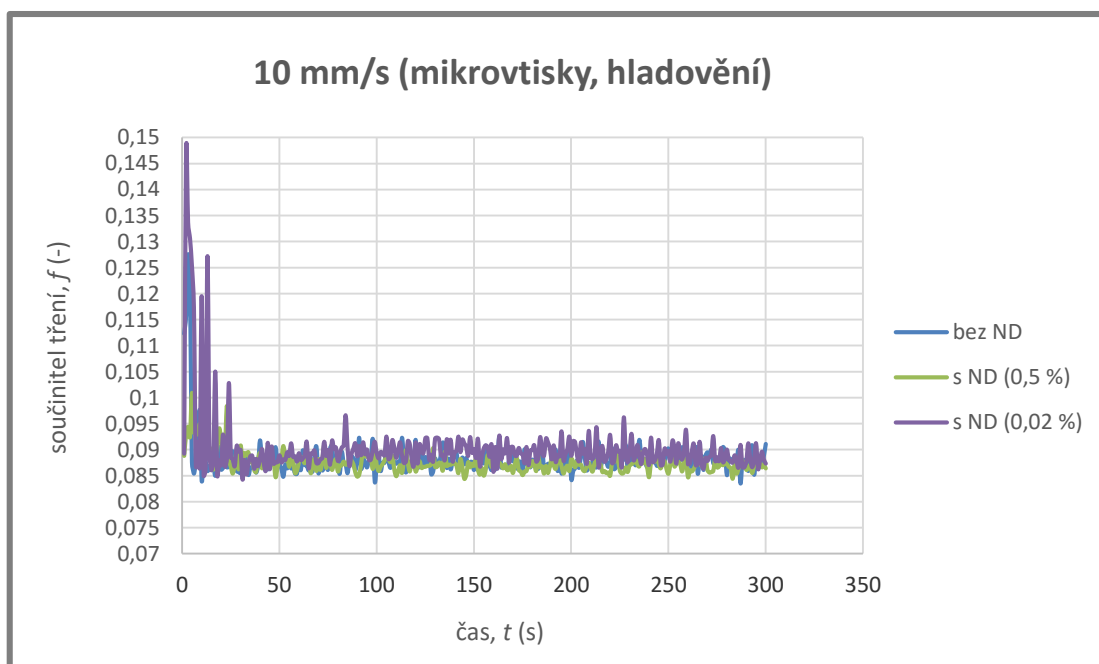


naměřeny hodnoty tření u čistého oleje a oleje s nanodiamanty podobné a to i u koncentrace 0,5 % (obr. 4-24). K určitému zlepšení u upraveného povrchu vůči tomu hladkému tedy částečně došlo, i když nijak výraznému.

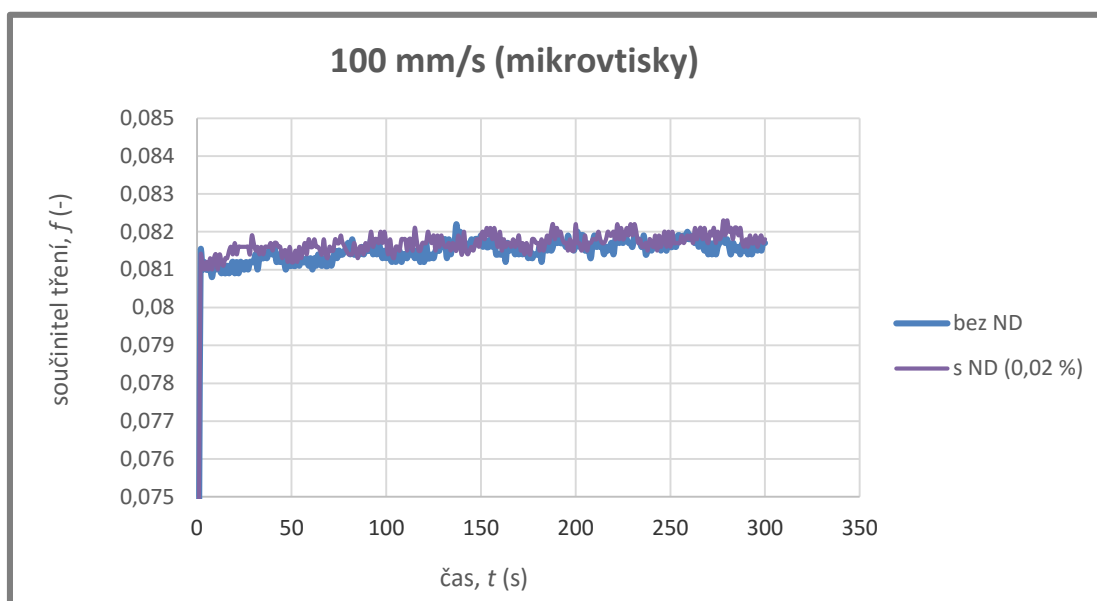
Při vyšší rychlosti (100 m/s) pak už nebyl pozorován žádný významný rozdíl mezi naměřenými křivkami (obr. 4-25).



**Obr. 4-23** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 5 minut, mikrovtisky)



**Obr. 4-24** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 5 minut, hladovění, mikrovtisky)



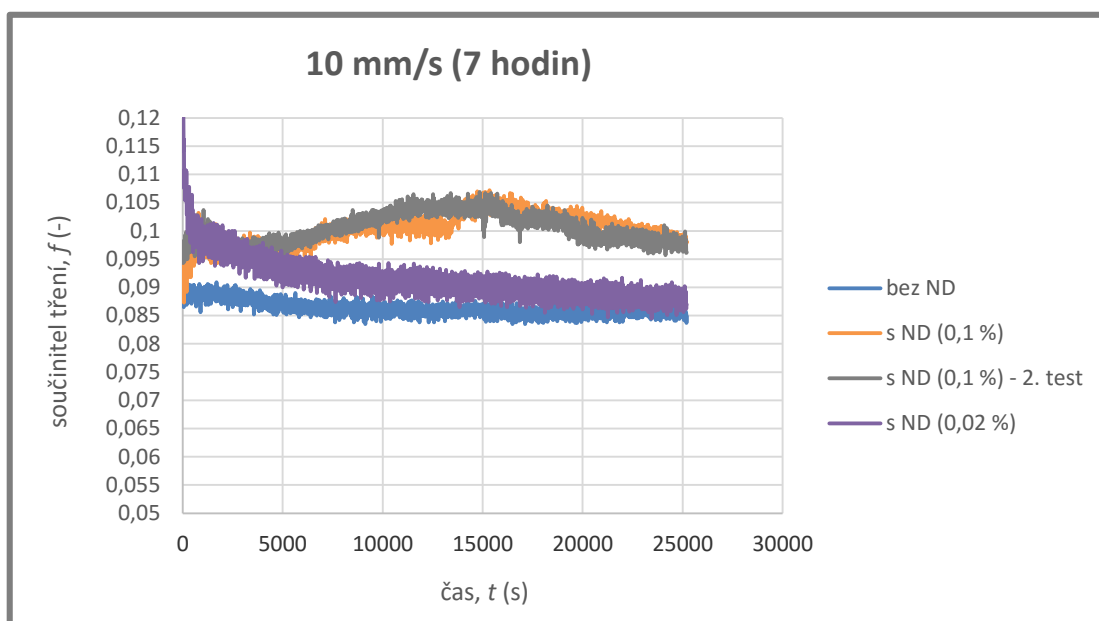
**Obr. 4-25** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut, hladovění, mikrovtisky)

#### 4.4 Dlouhodobé testy (hladký povrch)

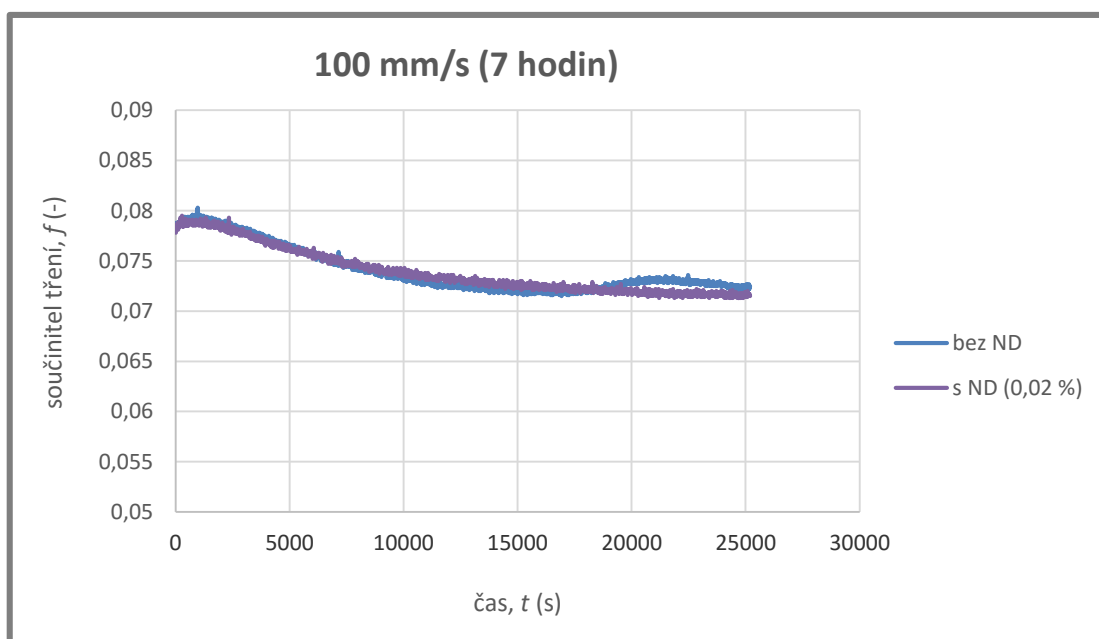
4.4

Dlouhodobé testy byly opět měřeny při teplotě v místnosti 23 °C, pro samotný olej R834/80 (referenční hodnota) a olej R834/80 s DND přísadami. Koncentrace DND byla v tomto případě volena od 0,02 do 0,1 %, prokluz 50 % a různé rychlosti otáčení. Testování proběhlo s jednou ocelovou kuličkou a jedním ocelovým diskem pro oba typy oleje. Důvodem bylo zachování podobných podmínek testování. Každý experiment byl navíc proveden jiný den, aby nedošlo k žádnému dalšímu ovlivnění výsledků, například vlivem zahřívání simulátoru MTM.

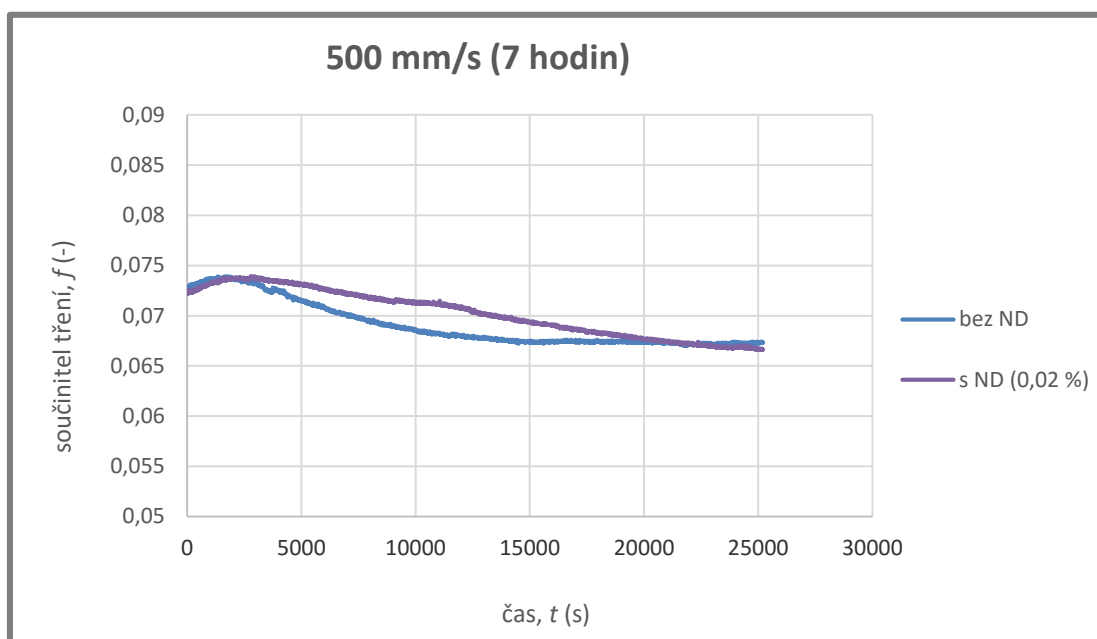
Výsledky pak ukazují, že ani delší časové úseky nezajistili žádné výrazné změny oproti krátkodobým testům. Trend DND křivek tedy zůstal buď spíše negativní oproti samotnému oleji, anebo přibližně stejný. U rychlosti 10 mm/s byly provedeno dva různé 7hodinové testy po sobě (stejná koncentrace) pro navázání jednoho experimentu na druhý. Došlo tak k přibližnému vytvoření podmínek 12hodinového testu, nicméně hodnoty byly velmi podobné (obr. 4-26). Při vyšších rychlostech pak už nebyl zaznamenán žádný výrazný rozdíl mezi naměřenými daty.



**Obr. 4-26** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 7 hodin)



**Obr. 4-27** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 7 hodin)



**Obr. 4-28** Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 500 mm/s, 7 hodin)

## 5 DISKUZE

### 5.1 DND prášek, velikost částic, ultrazvukové míchání

Jak už bylo uvedeno, nanodiamantový (černý) prášek vzniklý detonací byl pořízen od firmy: Poličské strojírný a.s. (Polička). Skládá se z diamantového jádra a obálky z grafitu a amorfního uhlíku. Nebylo však známo chemické složení, ani velikost základních částic. Cílem práce nebylo stanovování chemického rozboru a chemická úprava částic. Nicméně proběhly některé analýzy (pozorování sedimentační stability, určení velikosti částic elektronovým mikroskopem). Z elektronového mikroskopu vyplývá, že velikost částic je (10 až 20) nm, což je o něco více než u prášků, které využívali ve svém testování tření a opotřebení *Lee a kol.* [6] – (5 až 10) nm, *Shenderova a kol.* [11] – (3 až 5) nm a *Nunn a kol.* [21] – průměrně 5 nm.

*Dolmatov* [1] ve svém článku popsal, že maximální velikost základních částic v oleji by ideálně neměla být větší než 60 nm. Postupně dojde v každém případě k jejich shlukování, ale zajistí se tím příznivý účinek. V práci, kterou uvedl *Xu a kol.* [2] a zabývá se experimentálním zkoumáním opotřebení, DND částice v demineralizované vodě podporují výše zmíněné kritérium. *Cholakov a kol.* [3] pozorovali shlukující se částice a hmotnostní složení v tekutém parafínu se ukázalo až 1 000 nm. Jedná se však už o shluky, ne o základní částice. *Chou a kol.* [4, 5] využívali při experimentech prášek se základními částicemi okolo 20 nm, tedy podobné jako v této práci a experimenty prokázaly snížení opotřebení v kontaktu. Později opět docházelo ke shlukování, kterému nejde nijak zabránit.

Údaje z elektronového mikroskopu se s některými hodnotami složitěji porovnávají, protože se nejedná o částice rozptýlené v oleji. Nicméně by se dalo říct, že jde o typ prášku, který se nijak výrazně nevymyká oproti těm použitým typům z rešerše.

Vliv na chování nanočástic v mazivu pravděpodobně může mít chemická úprava DND prášku před testováním. Například *Xu a kol.* [2] používali tzv. šedý prášek (čištěný produkt), kde byla využita kyselina sírová a kyselina chloristá. V případě autorů *Shenderova a kol.* [11] a *Nunn a kol.* [21] zase došlo k využití patentovaného disperzního činidla. *Peng a kol.* [7] provedli analýzu, kde podrobil částice DND v tekutém parafínu působení olejové kyseliny a ultrazvuku. Kyselina olejová pak způsobila u DND částic rovnoměrnější rozložení s průměrným rozměrem 110 nm. Organické činidlo tedy modifikovalo povrch nanočástic, snížila se povrchová energie a vrstva částečně zabraňuje shlukování nanočástic.

V experimentech se využíval DND prášek bez chemické úpravy a následně se rozmíchal podle parametrů v jednotlivých člancích (30 minut, pokojová teplota). *Cholakov a kol.* [3] zkoumali sedimentační stabilitu a ověřili, že ultrazvukové míchání má pozitivní účinek pro odstranění některých větších shluků. *Chou a kol.* [4] také určili, že je ultrazvukové rozptýlení prospěšné a navíc experimentálně ověřili, že jsou ideální podmínky míchání při pokojové teplotě, protože nedochází k poklesu viskozity a tedy i výkonu maziva. *Xu a kol.* [2] uvedli, že chemické a tepelné působení a ultrazvuk podporuje lepší stabilitu nanočástic v oleji.

## 5.2 Koncentrace DND v mazivu, zvolení rychlosti

5.2

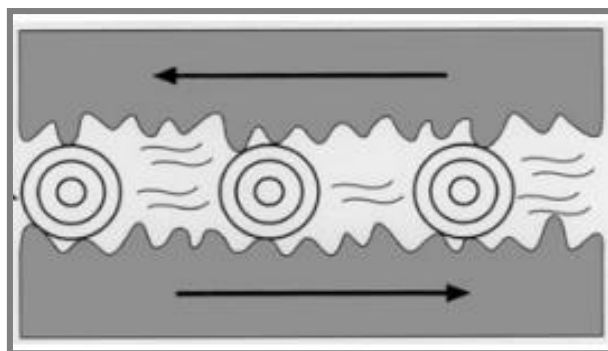
Důležité při studiu tření nanodiamantů v oleji bylo zjistit, při jakých podmínkách mají tyto přísady pozitivní účinek. Vycházelo se z předpokladu, že určitá změna oproti samotnému oleji by se měla projevit spíše pro nižší rychlosti, kde je menší tloušťka mazacího filmu a režim mazání přechází ze smíšeného do elastohydrodynamického (podobné např. u rozběhu strojů). Částice by v takových případech měly vyplňovat vzniklé nerovnosti povrchu (tzv. „kuličkový efekt“) a měl by tak být naměřen nižší součinitel tření. Při vyšších rychlostech, kde je tloušťka filmu daleko větší, než shluky jednotlivých částic, by pak už k žádnému vlivu pravděpodobně docházet nemělo.

Pro úvodní krátké testy (s 1 % DND) se zvolila rychlost 100 mm/s. Byla tak na MTM nastavena jakási střední hodnota s tím, že se ještě dále budou zkoumat vyšší a nižší rychlosti. Nejnižší možná rychlost byla možná nastavit na simulátoru na hodnotu 10 mm/s.

Stejným postupem byla zvolena i největší koncentrace DND (1 %), která se také postupně snižovala. Později byly využity ještě koncentrace 0,5 %, 0,1 % a 0,02 % pevných přísad v oleji.

*Dolmatov* [1] doporučuje obsah těchto částic právě do hodnoty 1 %, *Lee a kol.* [6] na základě experimentů na opotřebení vyvodili, že ke snížení ztrát opotřebením v tekutém parafínu dohází při koncentraci do 2 % DND a *Peng a kol.* [6], kteří se také zabývali opotřebením, určil nejlepší výkonnost při (0,2 až 0,5) % nanodiamantů v mazivu. *Shenderova a kol.* [11] používali při určování tření koncentraci (0,03 až 0,2) % v PAO 6 a oleji Mobil Super 5W30, který má podobnou viskozitu jako olej používaný při testování. *Nunn a kol.* [21] pak volili nanočástice s maximem 0,2 % DND v PAO 6.

Mazivem se stal pro všechny testy tření v této práci minerální základový olej R834/80, kvůli jeho vlastnostech, které odpovídají podmínkách v provozu. Pro optické pozorování pak olej PAO 4 (polyalfaolefin), který je průhledný a lépe se tak dají pozorovat částice v kontaktu.



Obr. 5-1 „Kuličkový efekt“ pevných částic v oleji

### 5.3 Součinitel tření a analýza chování částic

Všechny experimenty z rešerše, například u opotřebení *Peng a kol.* [6] a u tření *Shenderova a kol.* [11] a *Nunn a kol.* [21], byly prováděny na jiných typech simulátorů, než v této práci. U kontaktu typu „ball-on-ring“ tedy příliš nelze srovnávat nastavené parametry zmíněných testů. Určitá představa z toho ale vyplývá. Nanodiamanty ve všech zmíněných studiích prokazatelně snižují tření i opotřebení. Kromě *Nunn a kol.* [21], kteří stanovili, že v jeho odborném článku sice tření klesá, ale zároveň se zvyšuje opotřebení.

Krátkodobé testování mělo prokázat chování nanodiamantů v oblasti tření za různých podmínek. Ukázalo se, že změna rychlosti, změna zatížení a změna objemu maziva neměla výrazný vliv při daných experimentech. Určité odchylky byly zaznamenány při změně rychlosti, změně koncentrace DND a částečně i u rozdílné úpravy povrchu ocelových kuliček. Prokluz byl stanoven na 50 % a zatížení na 26 N (0,49 GPa).

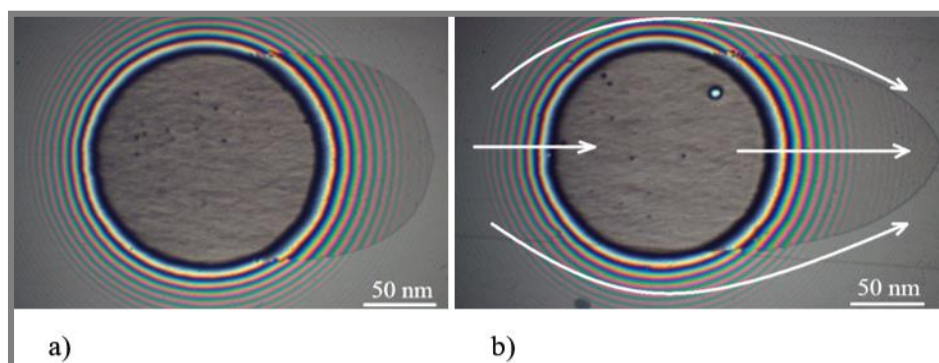
Při rychlostech do 50 mm/s na zařízení MTM – tloušťka filmu: (20 až 50) nm – se stal průběh součinitele tření na čase u hladkého povrchu ( $R_a$  0,003) spíše negativní. Na snímcích z EHD simulátoru (obr. 5-2) je vidět, že při této rychlosti dochází k občasnému výskytu shluků DND částic v kontaktní části, ostatní nanočástice pak převážně obíhají místo kontaktu (šipky znázorňují pohyb částic). Nicméně je zřejmé, že působením částic DND v kontaktu se součinitel tření mění. Jeho hodnota roste oproti čistému oleji a vše může být pravděpodobně způsobeno abrazivním účinkem těchto částic. Tím, že prášek není chemicky ošetřený, tak vznikají příliš velké shluky, které ani ultrazvukovým mícháním nelze rozptýlit. Nedochází zde pravděpodobně ani ke „kuličkovému efektu“, testy na opotřebení nic takového nepotvrzují, naopak k vytváření určitých mikrovrtisků od DND částic na povrchu, a tím ke zvyšování opotřebení (obr. 4-22). Zdá se, že se nanodiamanty chovají spíše jako nečistoty, a tím zvyšují tření a opotřebení oleje. K žádnému leštícímu účinku, jak popisují *Shenderova a kol.* [11] – obr. 1-37 – zde také nedochází.

Tab. 5-1 Krátkodobé testy při nižších rychlostech (hladký povrch)

Rychlost (mm/s)	Součinitel tření (bez DND)	Součinitel tření (0,02 % DND)	Součinitel tření (0,5 %)	Součinitel tření (1 % DND)
10	<b>0,085</b>	<b>0,09</b>	<b>0,95</b>	<b>0,105</b>
50	<b>0,081</b>	<b>0,083</b>	<b>0,84</b>	<b>0,85</b>

Se snížením koncentrace DND v mazivu přichází i nepatrné snižování křivek součinitele tření. Čistý olej má však stále výsledný trend nižší než v případě oleje s použitými přísadami (tab. 5-1). Opět v důsledku více či méně přítomných abrazivních shluků v mazivu.





**Obr. 5-2** Snímky z EHD (hladký povrch, nižší rychlosti, 50 % prokluz):

a) Samotný olej

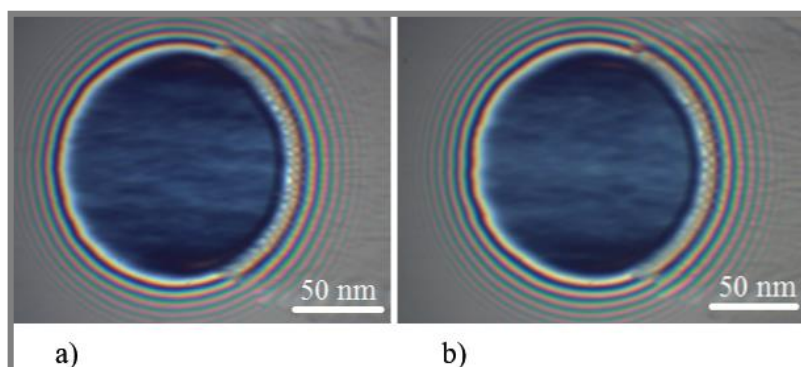
b) Olej + DND částice

Vyšší rychlosti od 100 do 500 mm/s neodhalily žádnou změnu při srovnání čistého oleje a oleje s nanodiamanty. Nebylo také možné sledovat chování částic na EHD simulátoru (obr. 5-3), protože tloušťka mazacího filmu se stala příliš velká – (100 až 400) nm. Potvrdil se tak předpoklad, že při vyšších rychlostech mají DND částice zanedbatelný vliv na součinitel tření (tab. 5-2). Vše bylo ale nutné ještě zkontrolovat při dlouhodobějších testech.

**Tab. 5-2** Krátkodobé testy při vyšších rychlostech (hladký povrch)

Rychlost (mm/s)	Součinitel tření (bez DND)	Součinitel tření (0,02 % DND)	Součinitel tření (1 % DND)
100	<b>0,079</b>	<b>0,079</b>	<b>0,079</b>
500	<b>0,075</b>	<b>0,075</b>	<b>0,079</b>

Snížení koncentrace DND v mazivu pak na rozdíl od minulého případu (nižší rychlosti) nezpůsobilo žádné změny při hodnocení tření. Naměřené hodnoty zůstávají pro oba oleje totožné.

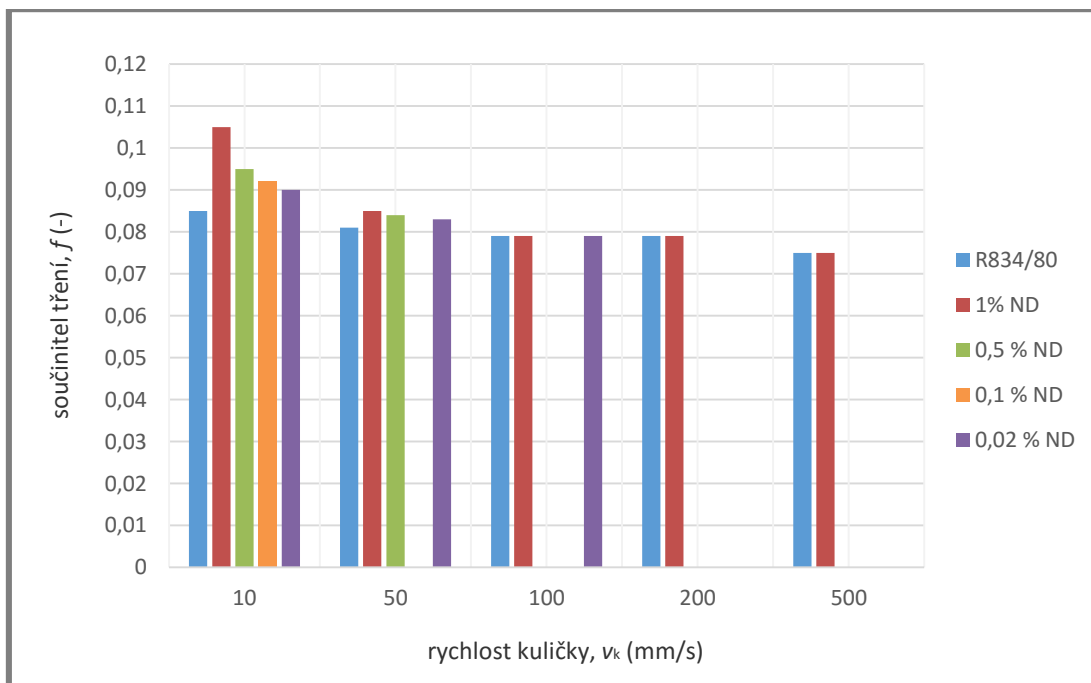


**Obr. 5-3** Snímky z EHD (hladký povrch, vyšší rychlosti, 50 % prokluz):

a) Samotný olej

b) Olej + DND částice

Shrnutím všech testů u hladkého povrchu je tedy konstatování, že při krátkodobých experimentech se částice prokazatelně dostávají do místa kontaktu a při nižších rychlostech (do 50 mm/s na typu „ball-on-disc“) ovlivňují negativně proces tření během testování (obr. 5-4). Pokud *Shenderova a kol.* [11] a *Nunn a kol.* [21] prokázali ve svých studiích, že DND částice snižují součinitel tření, tak rozdíl mezi naměřenými daty vyplývá pravděpodobně buď z použitého typu simulátoru, nebo spíše z nanodiamantového prášku a jeho následné chemické úpravy.



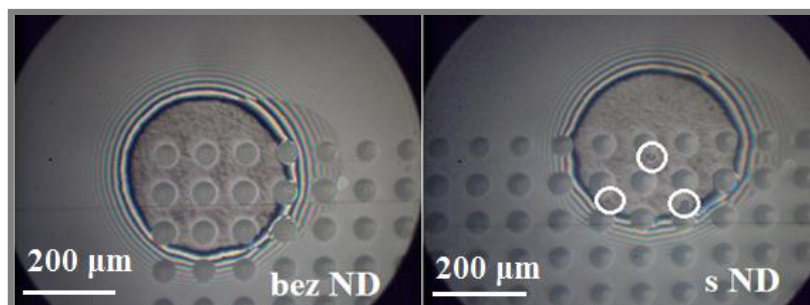
**Obr. 5-4** Krátkodobé testy u hladkého povrchu, prokluz 50 % (shrnutí)

Povrch s mikrovrtisky se zkoumal při nižších rychlostech (do 50 mm/s) a největší vliv se ukázal při rychlosti 10 mm/s. Ze snímků z EHD simulátoru opět při prokluzu 50 % je zřejmé, že se některé částice DND (shluky částic) vyskytují v blízkosti uměle vytvořených mikrovrtisků (obr. 5-5). Z měření součinitele tření pak vyplývá, že pravděpodobně z tohoto důvodu vznikla určitá změna oproti hladkému povrchu (tab. 5-3).

**Tab. 5-3** Krátkodobé testy při nižších rychlostech (povrch s mikrovrtisky)

Rychlost (mm/s)	Součinitel tření (bez DND)	Součinitel tření (0,02 % DND)	Součinitel tření (0,1 % DND)	Součinitel tření (0,5 % DND)
10	<b>0,085</b>	<b>0,085</b>	<b>0,85</b>	<b>0,095</b>

Můžeme se tedy domnívat, že na základě snímků a naměřených hodnot platí, že částice DND nějakým způsobem vyplňují zmíněné mikrovrtisky a snižují tím tření. Při koncentraci 0,02 % a 0,1 % nanodiamantů v mazivu je součinitel tření podobný jako u čistého oleje. Tato skutečnost se liší od měření s hladkým povrchem, kde se při koncentraci 0,02 % přísad výsledky ukázaly negativní (obr. 5-6).

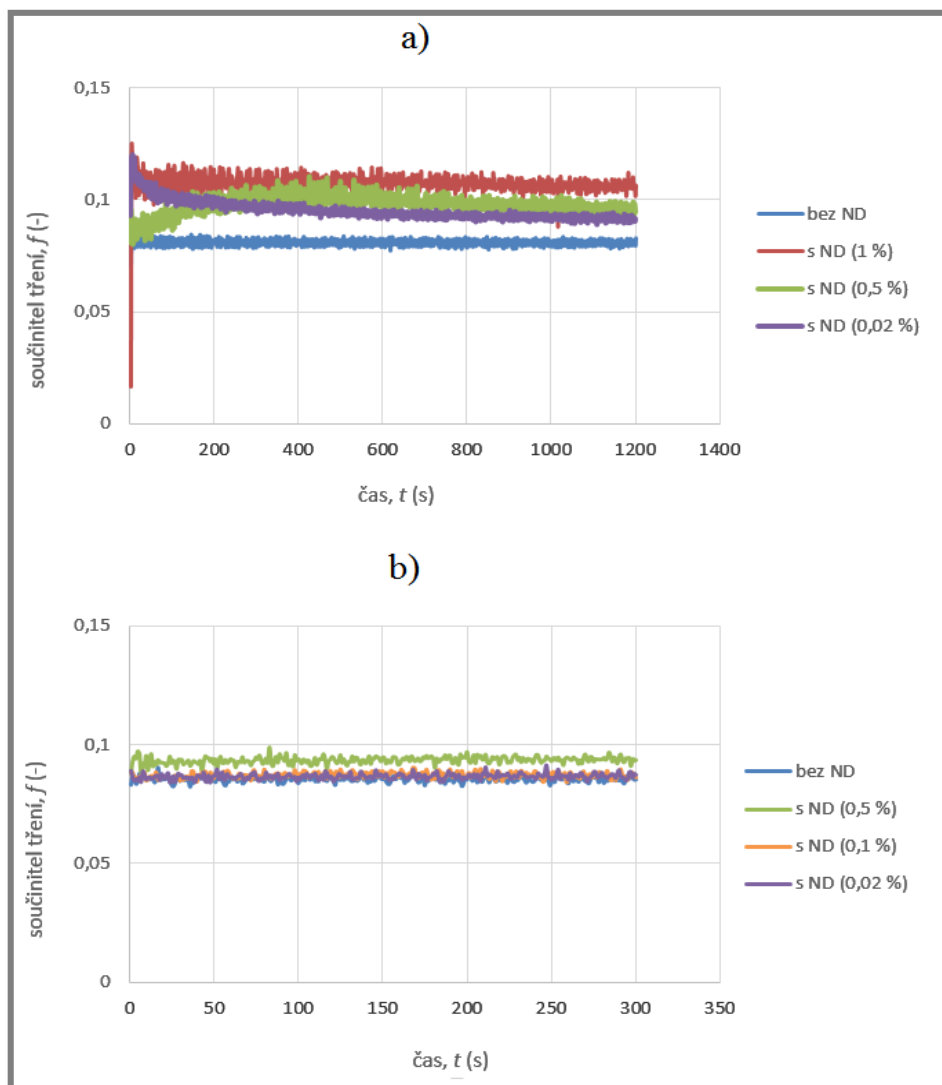


**Obr. 5-5** Snímky z EHD (mikrovrtisky, nižší rychlosti, 50 % prokluz)

Uvedený rozdíl u tření mezi různě upravenými povrchy lze vysvětlit tím, že nanodiamanty pravděpodobně nepůsobí při nižších rychlostech jen abrazivně a jako nečistoty. U mikrovrtisků plní částice DND i funkci vyplňování nerovností a nepatrně i snižují tření (v porovnání s hladkým povrchem). Povrch se tedy stává při využití DND částic hladší, než v případě samotného oleje. Při koncentraci vyšší (0,5 %) pak už nedochází k vyplňování, protože shluky částic jsou podle všeho příliš velké a chovají se tedy převážně abrazivně.

Výsledkem je, že u hladkého povrchu negativní vlastnosti nanočástic při menších rychlostech spíše převládají a u mikrovrtisků jsou hodnoty při menší koncentraci DND srovnatelné s čistým olejem.

U hladovějícího kontaktu je pak u výsledků obou povrchů zjištěn jeden rozdíl. Zmíněná koncentrace 0,5 % DND má hodnoty stejné jako u čistého oleje (obr. 4-24). Vzniká tedy u této koncentrace lepší vyplňování mikrovrtisků, než při úplném zaplavení.



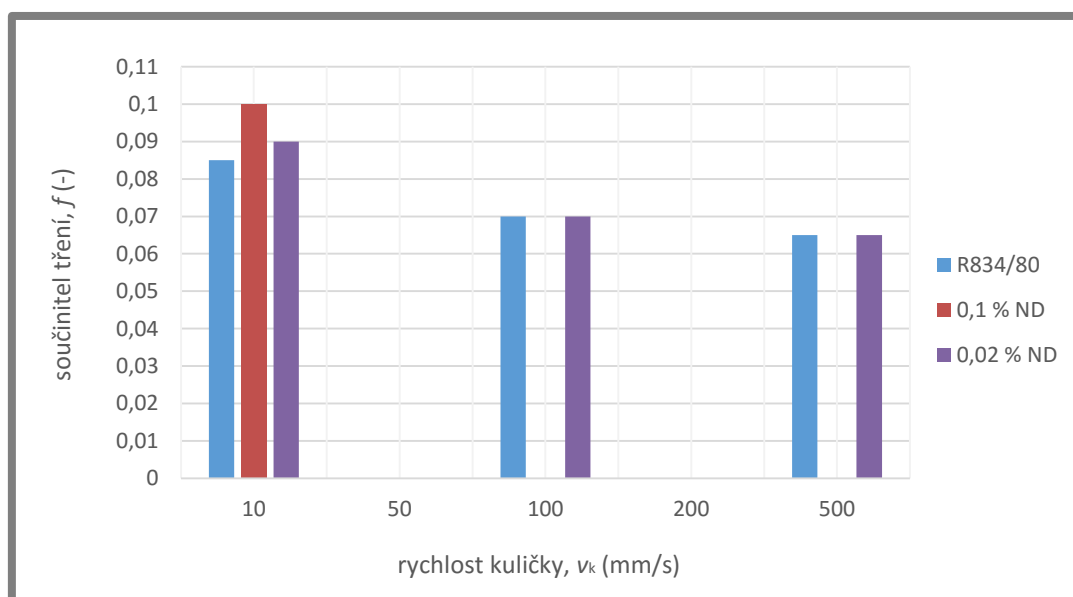
**Obr. 5-6** Srovnání výsledků:  
a) hladký povrch  
b) mikrovrtisky

Dlouhodobé testy pak jen potvrdily trend, který byl pozorován při těch krátkodobých. Součinitel tření byl naměřen při nižších rychlostech u oleje s DND částicemi nepatrně vyšší na rozdíl od čistého oleje a při vyšších rychlostech se pak vliv přísad na tření nijak zásadně neprojevil (tab. 5-4).

Tab. 5-4 Dlouhodobé testy při nižších rychlostech (hladký povrch)

Rychlost (mm/s)	Součinitel tření (bez DND)	Součinitel tření (0,02 % DND)
10	<b>0,085</b>	<b>0,09</b>
100	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>
500	<b>0,065</b>	<b>0,065</b>

Sedmihodinové testy byly zvoleny z důvodu, že *Shenderova a kol.* [11] zvolili tento časový úsek pro prokázání příznivého účinku DND částic v mazivu a určili, že pokles součinitele tření nastává až po několika hodinách testování (obr. 1-36). Experimenty však nic takového nepotvrdily. Součinitel tření na čase měl sice mírně klesající tendenci, ale nijak srovnatelnou s uvedeným případem a naopak negativního typu z hlediska hodnoty součinitele tření (obr. 1-26, obr. 1-27, obr. 1-28).



Obr. 5-7 Dlouhodobé testy u hladkého povrchu, prokluz 50 % (shrnutí)

Dlouhodobé testy (obr. 5-7) stejně jako ty krátkodobé ověřily, že při využívání nanodiamantů v mazivech je potřebná daleko důkladnější příprava těchto přísad. Podle výsledků experimentů v této práci je jisté, že využití DND prášku v jeho vyrobené podobě je pro zlepšení tribologických vlastností nedostatečné. Je proto nutné nadále zkoumat přínos nanodiamantů a jejich chemickou úpravu.

Nestačí samotné ultrazvukové míchání ve zvolených mazivech, je třeba i hodnotit chemické a hmotnostní složení samotného DND prášku. Ukázalo se, že sedimentace a vznik shluků je velkým problémem při následném testování a tím pádem i složitější dlouhodobější využití těchto pevných přísad v komerční oblasti.

Práce se zabývá experimentálním ověřením přínosu nanodiamantových olejových příměsí v oblasti tření. Vše se zkoumalo a vyhodnocovalo v režimu elastohydrodynamicky mazaného kontaktu. Stanoven byl za pomoci tribologického zařízení Mini Traction Machine součinitel tření na čase a dále pak na EHD simulátoru analyzováno chování částic nanodiamantů v kontaktu. DND prášek (bez chemických úprav) byl rozptýlen s různou koncentrací v olejích R834/80 a PAO 4 (0 % až 1 %) a testován při různých podmínkách a různé úpravě jednotlivých povrchů.

Ukázalo se, že použitý nanodiamantový prášek v oleji z pohledu tření na simulátoru typu „ball-on-disc“ vykazuje spíše negativní účinky. Zejména tomu tak bylo při nižších rychlostech (do 50 mm/s). Při těchto rychlostech působením částic DND v kontaktu součinitel tření roste oproti čistému oleji a vše může být způsobeno abrazivním chováním těchto částic. Tím, že prášek není chemicky ošetřený, tak vznikají příliš velké shluky, které ani ultrazvukovým mícháním nelze rozptýlit. Testy na opotřebení navíc určily, že nedochází ani ke „kuličkovému efektu“, ani k žádnému leštícímu účinku, ale ke zvýšení drsnosti povrchu při využití pevných přísad v oleji. Z experimentů tedy vyplývá, že se nanodiamanty chovají spíše jako nečistoty, a tím pak zvyšují tření a opotřebení.

U dvou využitých povrchů vznikl nepatrný rozdíl mezi naměřenými daty a plyne z nich, že mikrovrtisky oproti hladkému povrchu mírně snížily součinitel tření. Pravděpodobně tím, že docházelo k částečnému vyplňování mikrovrtisků některými částicemi DND. V porovnání s čistým olejem však výraznější rozdíl nevznikl a křivky byly více méně totožné, takže nebyl při úpravě povrchu zaznamenán významný pozitivní účinek.

Při vyšších rychlostech (od 100 mm/s) se pak žádný vliv na tření u nanodiamantových částic neprojevil.

#### **Analýza chování částic:**

- Nižší rychlost (10 až 50 mm/s)
  - Částice DND v kontaktu, ale spíše obíhající místo kontaktu
  - Tloušťka filmu: (20 až 50) nm
  - Pravděpodobné vyplnění mikrovrtisků některými částicemi DND
- Vyšší rychlost (100 až 500 mm/s)
  - Částice nelze pozorovat
  - Tloušťka filmu: (100 až 400) nm

#### **Součinitel tření na čase a opotřebení:**

- Nižší rychlosti (10 až 50 mm/s)
  - Negativní vliv (všechny koncentrace DND částic) a žádný významný vliv (povrch s mikrovrtisky)



- Abrazivní působení, zvýšení opotřebení (příliš velké shluky částic)
  - Sedimentační stabilita DND prášku (nutná chemická úprava)
- Vyšší rychlosti (100 až 500 mm/s)
  - Přítomnost částic DND se neprojeví

---

**7 BIBLIOGRAFIE****7**

---

- (1) DOLMATOV, V. Yu. Detonation nanodiamonds in oils and lubricants. *Journal of Superhard Materials*. 2010, vol. 32, issue 1, s. 14-20 [cit. 2015-04-08]. DOI: 10.3103/s1063457610010028.
- (2) XU, Xiangyang, YU, Zhiming, ZHU, Yongwei, a WANG, Baichun. Influence of surface modification adopting thermal treatments on dispersion of detonation nanodiamond. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005, vol. 178, issue 3, s. 688-693 [cit. 2015-04-08]. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.12.025.
- (3) CHOLAKOV, G. St, a kol. Physical stability of detonation nanodiamonds in liquid lubricants. *Bulgarian chemical communications*. 2011, vol. 30, s. 10-14 [cit. 2015-04-08].
- (4) CHOU, C. C. a LEE, S. H. Rheological behavior and tribological performance of a nanodiamond-dispersed lubricant. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008, vol. 201, 1-3, s. 542-547 [cit. 2015-04-08]. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.11.169.
- (5) CHOU, Chau-Chang a LEE, Szu-Hsien. Tribological behavior of nanodiamond-dispersed lubricants on carbon steels and aluminum alloy. *Wear*. 2010, vol. 269, 11-12, s. 757-762 [cit. 2015-04-08]. DOI: 10.1016/j.wear.2010.08.001.
- (6) LEE, Jung-Yeob a LIM, Dae-Soon. Tribological behavior of PTFE film with nanodiamond. *Surface and Coatings Technology*. 2004, 188-189, s. 534-538 [cit. 2015-04-08]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.102.
- (7) PENG, D. X., KANG, Y., HWANG, R. M., SHYR, S. S. a CHANG, Y. P. Tribological properties of diamond and SiO<sub>2</sub> nanoparticles added in paraffin. *Tribology International*. 2009, vol. 42, issue 6, s. 911-917 [cit. 2015-04-08]. DOI: 10.1016/j.triboint.2008.12.015.
- (8) DANILENKO, V. V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State*. 2004, vol. 46, issue 4, s. 595-599 [cit. 2015-04-08]. DOI: 10.1134/1.1711431.
- (9) NOVIKOV, N. V., BOGATYREVA, G. P. a VOLOSHIN, M. N. Detonation diamonds in Ukraine. *Physics of the Solid State*. 2004, vol. 46, issue 4, s. 600-605 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1134/1.1711432.
- (10) VITYAZ, P. A. The state of the art and prospects of detonation-synthesis nanodiamond applications in Belarus. *Physics of the Solid State*. 2004, vol. 46, issue 4, s. 606-610 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1134/1.1711433.
- (11) SHENDEROVA O. IVANOV D. M., PAVLYSHKO S. V., PETROV I., VARGAS A., MCGUIRE G. a IVANOV, M. G. Nanodiamond-Based

Nanolubricants. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2012, vol. 20, 4-7, s. 606-610 [cit. 2015-11-22]. DOI: 10.1080/1536383X.2012.657010. ISSN 1536-383x.

(12) OMASTA, Milan. *Studium utváření elastohydrodynamických mazacích filmů u hypoidních převodů*. Brno, 2013. Disertační práce. VUT. Fakulta strojního inženýrství.

(13) ŠPERKA, Petr. *In-situ studium změny topografie třecích povrchů v elastohydrodynamickém kontaktu*. Brno, 2011. Disertační práce. VUT. Fakulta strojního inženýrství.

(14) PIŠTÁČEK, Karel. *Vliv cílené modifikace třecích povrchů na součinitel tření u nekonformních povrchů*. Brno, 2010. Diplomová práce. VUT Brno. Fakulta strojního inženýrství.

(15) PCS Instruments. [online]. [cit. 2015-12-28]. Dostupné z: <http://pcs-instruments.com/product/mtm-mini-traction-machine/>

(16) WILHELM, Pavel. *Využití experimentálního zařízení mini traction machine při studiu tření mazaných a nemazaných kontaktů*. Brno, 2011. Bakalářská práce. VUT Brno. Fakulta strojního inženýrství.

(17) MATOUŠEK, Kamil. *Vliv povrchových rýh na mazání bodových kontaktů*. Brno, 2015. Diplomová práce. VUT Brno. Fakulta strojního inženýrství.

(18) SEDLAČÍK, Jan. *Progresivní zařízení pro tvorbu mikrovrtisků*. Brno, 2013. Diplomová práce. VUT Brno. Fakulta strojního inženýrství.

(19) ALI, Fadi. *Effect of surface texturing on friction and film thickness under starved lubrication conditions*. Brno, 2015. Disertační práce. VUT Brno. Fakulta strojního inženýrství.

(20) PISKLÁK, Jan. *Vliv přimknutí na tření ve valivém ložisku*. Brno, 2013. Diplomová práce. VUT Brno. Fakulta strojního inženýrství.

(21) NUNN, N., MAHBOOBA, Z., IVANOV, M. G., IVANOV, D. M., BRENNER, D. W. a SHENDEROVA, O. Tribological properties of polyalphaolefin oil modified with nanocarbon additives. *Diamond and Related Materials*. 2015, 54, 97-102 [cit. 2016-02-15]. DOI: 10.1016/j.diamond.2014.09.003. ISSN 09259635.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A VELIČIN

<i>DND</i>	- nanodiamanty (detonované)
<i>TNT</i>	- trinitrotoluen
<i>SAXS</i>	- malouhlový RTG (rentgenový) rozptyl
<i>HRTEM</i>	- elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
<i>UV-VIS</i>	- ultrafialovo-viditelná spektroskopie
<i>ISO-68</i>	- technická norma
<i>BI-MAS</i>	- fotonová korelační spektroskopie
<i>TEM</i>	- transmisní elektronový mikroskop
<i>SiO<sub>2</sub></i>	- oxid křemičitý
<i>SEM</i>	- rastrovací elektronový mikroskop
<i>PAO</i>	- polyalfaolefin
<i>PTFE</i>	- polytetrafluorethylen
<i>MoDDP</i>	- částice na bázi molybden – di(2-ethylhexyl) fosforodithioát
<i>DLS</i>	- dynamický rozptyl světla
<i>COF</i>	- součinitel tření
<i>OLC-L, OLC-S</i>	- upravené uhlíkové nanočástice na bázi diamantu
<i>SWCNT, MWCNT</i>	- jedno a vícevrstvé uhlíkové nanotrubic
<i>nGPS</i>	- uhlíkové destičky
<i>XRD</i>	- nedestruktivní rentgenová technika
<i>FT-IR</i>	- infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
<i>EP</i>	- přísady za extrémního tlaku
<i>AW</i>	- přísady ke zmírnění opotřebení
<i>EDS</i>	- energiově-disperzní spektroskopie
<i>EHD</i>	- elastohydrodynamicky mazaný kontakt
<i>MTM</i>	- Mini Traction Machine
<i>ÚK</i>	- Ústav konstruování, VUT Brno
<i>RGB</i>	- barevný model (červená-zelená-modrá)
<i>sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup></i>	- druh hybridizace (předpovídá geometrii vzniklé molekuly)
<i>f</i> (-)	- součinitel tření
<i>F</i> (N)	- zatížení kontaktu
<i>w</i> (μm <sup>2</sup> )	- otěrová rýha (ztráta opotřebením)
<i>R<sub>a</sub></i> (μm)	- drsnost povrchu
<i>rms</i> (nm)	- drsnost povrchu
<i>p</i> (GPa)	- kontaktní tlak (Hertzův)
<i>R<sub>c</sub></i> (-)	- tvrdost (Rockwell)
<i>t</i> (s)	- čas
<i>T</i> (K)	- teplota
<i>η</i> (Pa · s)	- dynamická viskozita oleje
<i>α</i> (Pa)	- viskozitně teplotní koeficient
<i>E</i> (Pa)	- modul pružnosti
<i>μ</i> (-)	- Poissonova konstanta
<i>v<sub>k</sub></i> (m/s)	- rychlost kuličky
<i>r</i> (m)	- naměřený poloměr od středu kuličky ke středu disku
<i>u</i> (ot./min)	- otáčky motoru
<i>u<sub>k</sub></i> (ot./min)	- otáčky kuličky

$SRR$	(-)	- hodnota prokluzu mezi pohybujícími se povrchy
$v_b$	(m/s)	- rychlost valení kuličky
$v_d$	(m/s)	- rychlost valení disku
$H_c, h_c$	(mm)	- tloušťka mazacího filmu
$U$	(-)	- bezrozměrný parametr rychlosti
$W$	(-)	- bezrozměrný parametr zatížení
$G$	(-)	- bezrozměrný parametr materiálu
$k$	(-)	- parametr elipticity
$d_k$	(m)	- průměr kuličky
$d_d$	(m)	- průměr disku
$r_x$	(m)	- poloměr křivosti kuličky
$E'$	(Pa)	- redukovaný modul pružnosti
$R_x$	(m)	- redukovaný poloměr ve směru osy x třecích povrchů
$n$	(-)	- index lomu oleje
$M_t$	(N·m)	- krouticí moment
$F_t$	(N)	- třecí síla
$F_N$	(N)	- zatížení v kontaktu

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

---

Obr. 1-1 HRTEM [2]	15
Obr. 1-2 Rozdělení velikosti částic originálních DND částic a tepelně ošetřených DND částic (voda, pH: 7) [2]	16
Obr. 1-3 Rozdělení velikosti originálních částic DND a tepelně ošetřených DND částic (bílý olej) [2]	16
Obr. 1-4 Hmotnostní zastoupení velikosti částic u vzorků DND (zelené) a DNDS 40 (modré) [3]	17
Obr. 1-5 Zastoupení velikosti částic DND (zelené) a DNDS 40 (modré) po ultrazvukovém a chemickém působení [3]	18
Obr. 1-6 Hmotnostní snímek z TEM při měření velikosti DND částic [6]	18
Obr. 1-7 Schéma tribologického testeru [6]	19
Obr. 1-8 Šířky kontaktního opotřebení (otěrová rýha) v závislosti na koncentraci DND [6]	19
Obr. 1-9 Vlastnosti tekutého parafínu [7]	20
Obr. 1-10 Analýzy SEM [7]	20
Obr. 1-11 Propustnost světla v závislosti na čase (nanočástice modifikované kyselinou olejovou v kapalném parafínu) [7]	21
Obr. 1-12 Schematické znázornění zařízení kulička-prstenec (tribologický tester) [7]	22
Obr. 1-13 Srovnání opotřebení v závislosti na koncentraci přísad (podmínky: kulička-prstenec, 500 otáček/min, drsnost Ra 0,205, 2,25 GPa, 60 min) [7]	22
Obr. 1-14 Srovnání součinitele tření v závislosti na koncentraci přísad (podmínky: kulička-prstenec, 500 otáček/min, drsnost Ra 0,205, 2,25 GPa, 60 min) [7]	23
Obr. 1-15 DTA (diferenční termická analýza) [2]	25
Obr. 1-16 XRD (rentgenová difrakce) [2]	26
Obr. 1-17 Vliv teploty na elektrické vlastnosti povrchu DND [2]	26
Obr. 1-18 Použité typy olejů s popisem [3]	28

Obr. 1-19 Sedimentační stabilita různých aditivních balíčků v parafinu, které obsahují 3 % DNDS 40 [3]	28
Obr. 1-20 Aktivní prvky aditiva 3 (síra, vápník) a jejich koncentrace v oleji [3]	29
Obr. 1-21 a) Sedimentační stabilita suspenze s DND [3] b) Obsah aktivních prvků přísady 3 [3]	29
Obr. 1-22 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti [4]	30
Obr. 1-23 Reologické testy maziva s DND částicemi [4]	31
Obr. 1-24 Opotřebení různých kovových slitin v komerčních mazivech s rozptýlenými DND částicemi [4]	32
Obr. 1-25 Fotky opotřebení (otěrové rýhy) různých testovaných vzorků v komerčních mazivech s DND částicemi [4]	33
Obr. 1-26 Třecí ztráty různých materiálů ve 2 olejích, s různými koncentracemi DND [5]	34
Obr. 1-27 Drsnost povrchu v místě kontaktu u hliníkové slitiny (různý obsah DND v mazivech) [5]	35
Obr. 1-28 Povrchová mikrotvrдость v místě středu kontaktu uhlíkových ocelí (různá koncentrace DND) [5]	36
Obr. 1-29 Mikrotvrдость u hliníkové slitiny s obsahem DND částic [5]	37
Obr. 1-30 Tribologický model oleje s nanočásticemi [7]	38
Obr. 1-31 Závislost průměrného opotřebení na různých maximálních tlacích (podmínky: kulička-prstenec, 500 otáček/min, drsnost Ra 0,205, 60 min) [7]	38
Obr. 1-32 Závislost průměrného opotřebení na čase (podmínky: kulička-prstenec, 500 otáček/min, drsnost Ra 0,205, 2,25 GPa) [7]	39
Obr. 1-33 EDS spektrum prvků Fe, Cr a C (0,2 % DND v mazivu) [7]	40
Obr. 1-34 Schéma tribologických testů [11]	41
Obr. 1-35 Tribologické vlastnosti PAO 6 a komerčního oleje EXP Val U. S., obsahující přísady DND (0,03 % a 0,05 %), PTFE (0,3 %) nebo MoDDP (0,5 %) [11]	42
Obr. 1-36 Součinitel tření v závislosti na čase; typ: blok a kroužek; olej Mobil 5W30; 7 h; 30 kg; 200 otáček/min [11]	42

Obr. 1-37 Fotky ze SEM [11]	43
Obr. 1-38 EDS spektrum prvků Fe, Cr a C (0,2 % DND v mazivu) [11]	44
Obr. 1-39 Obrázky SEM otěrových rýh v různých zvětšeních, testy s a bez DND [11]	45
Obr. 1-40 Schematické znázornění zařízení blok-prstenec (tribologický tester) [21]	46
Obr. 1-41 Výsledky testu měření součinitele tření na čase (5 hodin) a opotřebení v PAO [21]	46
Obr. 1-42 Graf závislosti součinitele tření na čase (různé částice, PAO) [21]	47
Obr. 1-43 Hodnoty pro měření součinitele tření a opotřebení u různých typů částic [21]	48
Obr. 1-44 Snímky z mikroskopu a hodnoty drsnosti rms [21]	48
Obr. 1-45 Závislost součinitele tření na čase (různé uhlíkové přísady, PAO) [21]	49
Obr. 1-46 Hodnoty tření a opotřebení pro různé typy pevných částic (PAO) [21]	49
Obr. 1-47 Shrnutí všech měření součinitele tření a opotřebení (PAO) [21]	50
Obr. 3-1 EHD simulátor – „ball-on-disc“ [14]	53
Obr. 3-2 EHD simulátor + snímač krouticího momentu [14]	54
Obr. 3-3 Mini Traction Machine – „ball-on-disc“ [15]	55
Obr. 3-4 Mini Traction Machine (schéma)	56
Obr. 3-5 Zařízení na tvorbu mikrovrtisků [18]	57
Obr. 3-6 Hladký povrch kuličky	57
Obr. 3-7 Povrch s mikrovrtisky [18]	57
Obr. 3-8 Mikrovrtisky vytvořené na povrchu kuličky (profilometr)	59
Obr. 3-9 Držák ocelové kuličky (19,05 mm) pro tvorbu mikrovrtisků (Inventor)	60
Obr. 3-10 Graf závislost dynamické viskozity na teplotě (olej R834/80)	61



Obr. 3-11 Velikost jednotlivých DND částic (elektronový mikroskop)	62
Obr. 3-12 DND částice v oleji PAO 4 (vpravo: po ultrazvukovém míchání – 30 minut, pokojová teplota)	62
Obr. 3-13 Optický profilometr [17]	63
Obr. 3-14 Odečítání hodnoty černé barvy pro sedimentaci (Adobe Photoshop)	63
Obr. 3-15 Optické pozorování sedimentace v průběhu času (snímky)	64
Obr. 3-16 Princip interferometrie [14]	65
Obr. 3-17 Chromatický (vlevo) a monochromatický interferogram	66
Obr. 3-18 Srovnání numerického výpočtu a experimentálního měření (modré – numerické hodnoty, oranžové – experimentální hodnoty) – EHD	69
Obr. 3-19 Síly, působící na disk a kuličku [19]	71
Obr. 4-1 Součinitel tření na čase (čisté valení, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)	73
Obr. 4-2 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)	73
Obr. 4-3 Součinitel tření na čase (prokluz 100 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)	74
Obr. 4-4 Součinitel tření na čase (prokluz 150 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)	74
Obr. 4-5 Součinitel tření na čase (prokluz 200 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)	75
Obr. 4-6 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 1 hodina)	75
Obr. 4-7 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 20 minut)	76
Obr. 4-8 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 50 mm/s, 20 minut)	77
Obr. 4-9 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut)	77

Obr. 4-10 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 200 mm/s, 5 minut)	78
Obr. 4-11 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 500 mm/s, 5 minut)	78
Obr. 4-12 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 1 hodina)	79
Obr. 4-13 Součinitel tření na čase (prokluz 10 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 10 minut, hladovění)	80
Obr. 4-14 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 20 minut, hladovění)	80
Obr. 4-15 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 50 mm/s, 20 minut, hladovění)	81
Obr. 4-16 Součinitel tření na čase (prokluz 100 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 5 minut)	81
Obr. 4-17 Součinitel tření na čase (prokluz 150 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 5 minut)	82
Obr. 4-18 Součinitel tření na čase (prokluz 200 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 5 minut)	82
Obr. 4-19 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 a 40 N, 10 mm/s, 20 minut)	83
Obr. 4-20 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 a 40 N, 50 mm/s, 20 minut)	83
Obr. 4-21 Opatření disků po krátkodobých testech (mikroskop)	84
Obr. 4-22 Opatření disků po krátkodobých testech (profilometr)	85
Obr. 4-23 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 5 minut, mikrovrtisky)	86
Obr. 4-24 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 5 minut, hladovění, mikrovrtisky)	86
Obr. 4-25 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 5 minut, hladovění, mikrovrtisky)	87
Obr. 4-26 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 10 mm/s, 7 hodin)	88

Obr. 4-27 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 100 mm/s, 7 hodin)	88
Obr. 4-28 Součinitel tření na čase (prokluz 50 %, olej R834/80, 23 °C, 26 N, 500 mm/s, 7 hodin)	89
Obr. 5-1 „Kuličkový efekt“ pevných částic v oleji	91
Obr. 5-2 Snímky z EHD (hladký povrch, nižší rychlosti, 50 % prokluz)	93
Obr. 5-3 Snímky z EHD (hladký povrch, vyšší rychlosti, 50 % prokluz)	94
Obr. 5-4 Krátkodobé testy u hladkého povrchu, prokluz 50 % (shrnutí)	94
Obr. 5-5 Snímky z EHD (mikrovtisky, nižší rychlosti, 50 % prokluz)	95
Obr. 5-6 Srovnání výsledků	96
Obr. 5-7 Dlouhodobé testy u hladkého povrchu, prokluz 50 % (shrnutí)	97

**SEZNAM TABULEK**

---

Tab. 1-1 Hmotnostní podíl velikostí jednotlivých částic [2]	15
Tab. 3-1 Charakteristické hodnoty kontaktních těles	56
Tab. 3-2 Parametry maziva R834/80	60
Tab. 3-3 Parametry maziva SpectraSyn 4 (PAO 4)	61
Tab. 3-4 Optické pozorování sedimentace v průběhu času (hodnoty)	64
Tab. 3-5 Naměřené hodnoty (EHD)	67
Tab. 3-6 Hodnoty potřebné pro numerický výpočet (EHD)	68
Tab. 3-7 Spočítané hodnoty (EHD)	69
Tab. 3-8 Hodnoty potřebné pro numerický výpočet (MTM)	70
Tab. 3-9 Spočítané hodnoty (MTM)	70
Tab. 4-1 Drsnost povrchu disků po krátkodobém testování	85
Tab. 5-1 Krátkodobé testy při nižších rychlostech (hladký povrch)	92
Tab. 5-2 Krátkodobé testy při vyšších rychlostech (hladký povrch)	93
Tab. 5-3 Krátkodobé testy při nižších rychlostech (povrch s mikrovtrisky)	95
Tab. 5-4 Dlouhodobé testy při nižších rychlostech (hladký povrch)	97

## SEZNAM PŘÍLOH

Výkres držáku (nátrubku) pro tvorbu mikrovrtisků (MTM, kulička: 19,05 mm). Držák s vnitřním závitem, aby došlo k uchycení kuličky a vytvoření požadovaných mikrovrtisků po celém obvodu (tj. v místě kontaktu pod úhlem).

